

ANNALEN  
DER  
PHYSIK

Der ganzen Reihe 438. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,  
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,  
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

E. GRÜNEISEN  
Marburg/L.

F. MÖGLICH  
Berlin

MAX PLANCK  
ZUM  
GEDENKEN



JOHANN AMBROSIIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionschluß am 1. August 1948

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, (16) Marburg/L., Mainzer Gasse 33, oder Herrn Prof. Dr. F. Möglich, (1) Berlin-Buch, Lindener Weg 74, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte *druckfertig* einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die *Zeichnungen* sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den *Zitaten* wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Bezugspreis je Band zu 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden, RM. 34.—. Porto: Inland RM. 1.20. Preis eines Einzelheftes RM. 5.20, eines Doppelheftes RM. 10.40. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

8A.



# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren, fortgeführt  
durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E.  
Wiedemann, P. Drude, W. Wien, M. Planck

6. Folge, Band 3

Der ganzen Reihe 438. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,  
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,  
R. SEELIGER, A. SOMMERFELD, W. WEIZEL

Herausgegeben von

E. GRÜNEISEN  
Marburg/L.

F. MÖGLICH  
Berlin

MAX PLANCK  
ZUM  
GEDENKEN

Mit einem Porträt und 99 Abbildungen im Text



1 9 4 8

---

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Physics Library

QC

1

.A613



Verantwortlich

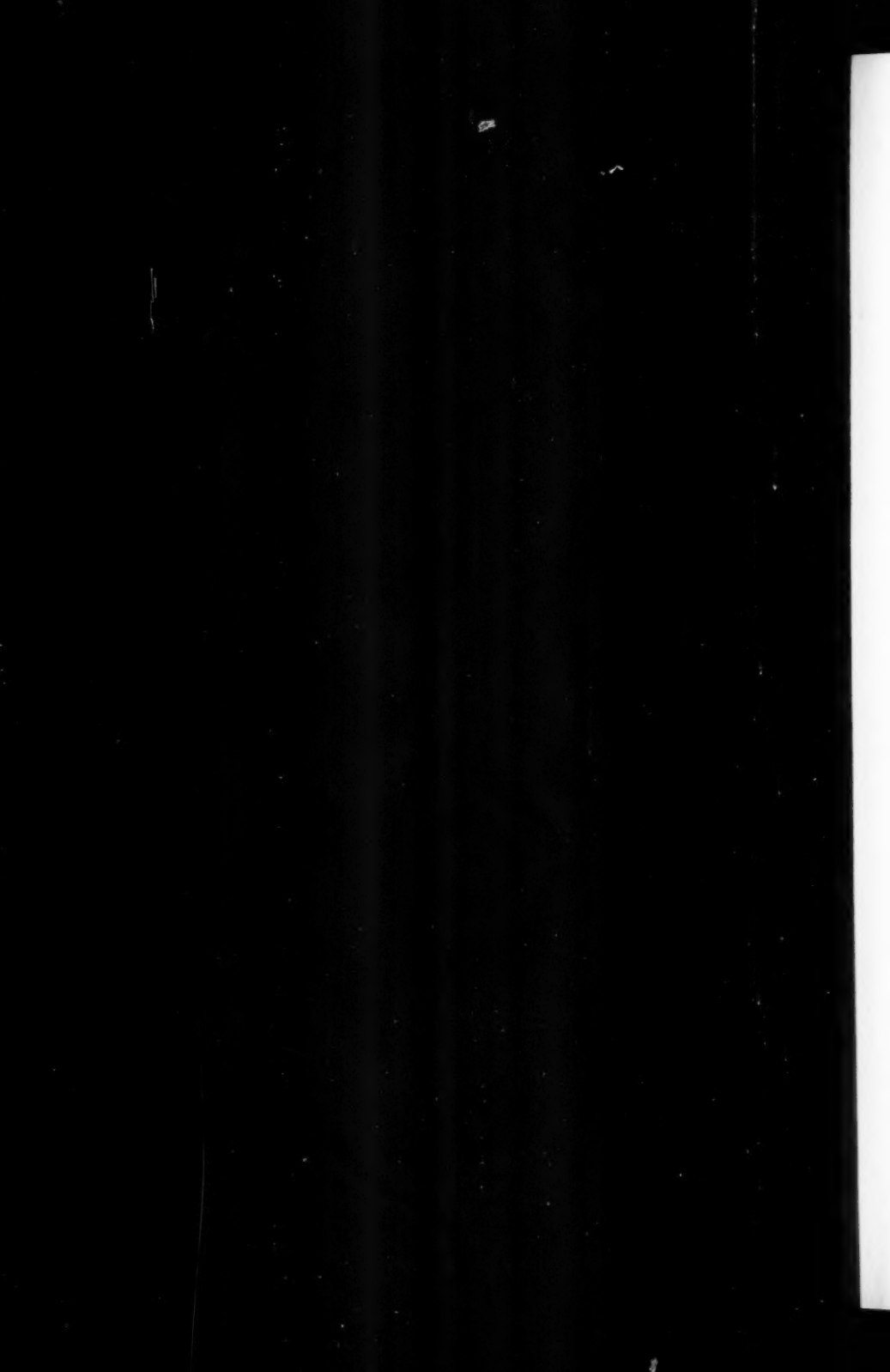
für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 74, für den Verlag: Hofrat Dr. Arthur Meiner, Leipzig 01, Salomonstraße 18 B, für den Anzeigenteil: Kurt Klimmer (Arbeitsgemeinschaft medizinischer Verlage G. m. b. H.), Berlin SW 68, Neue Grünstraße 18, Ruf: 42 30 97

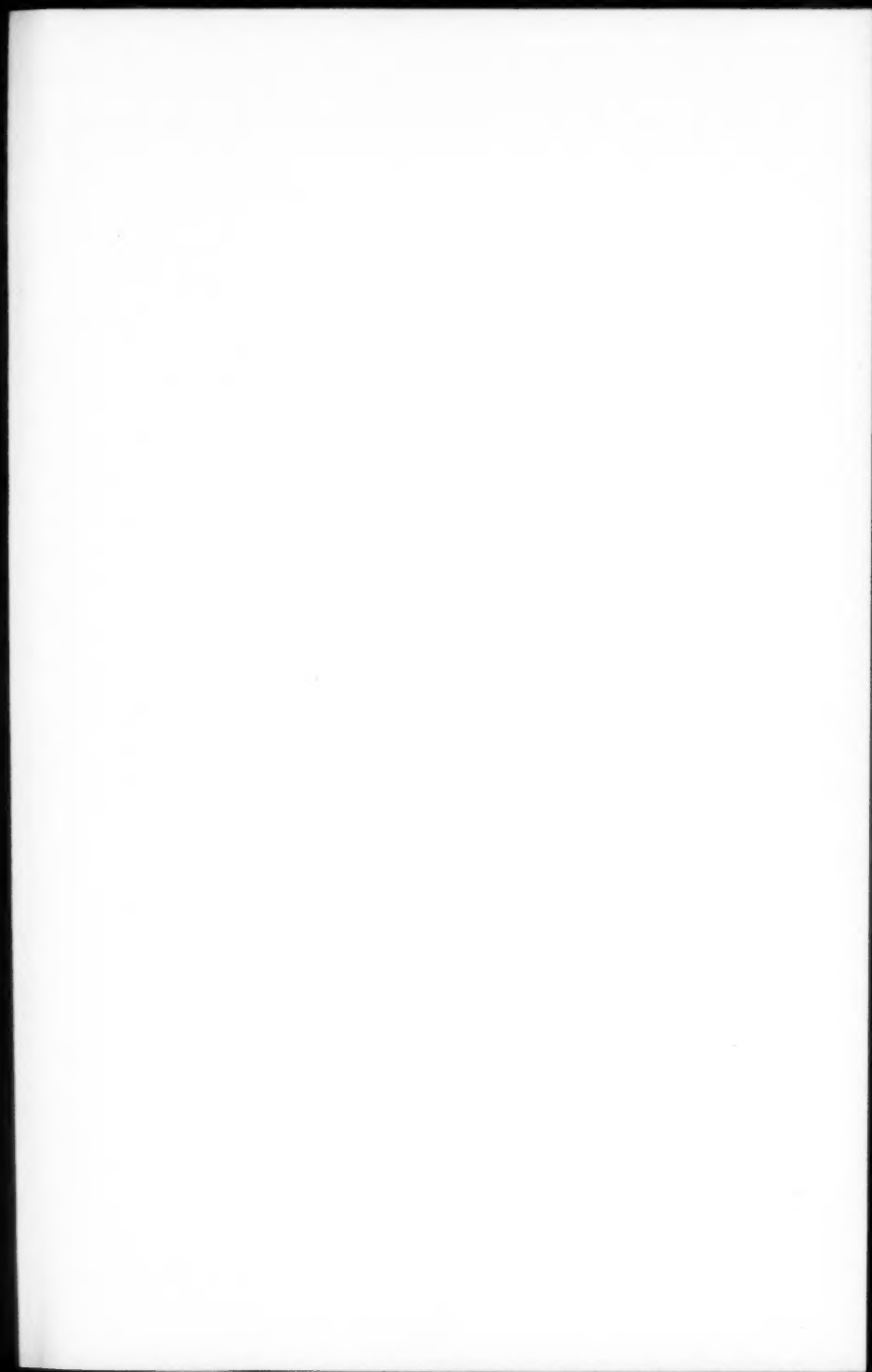
Printed in Germany

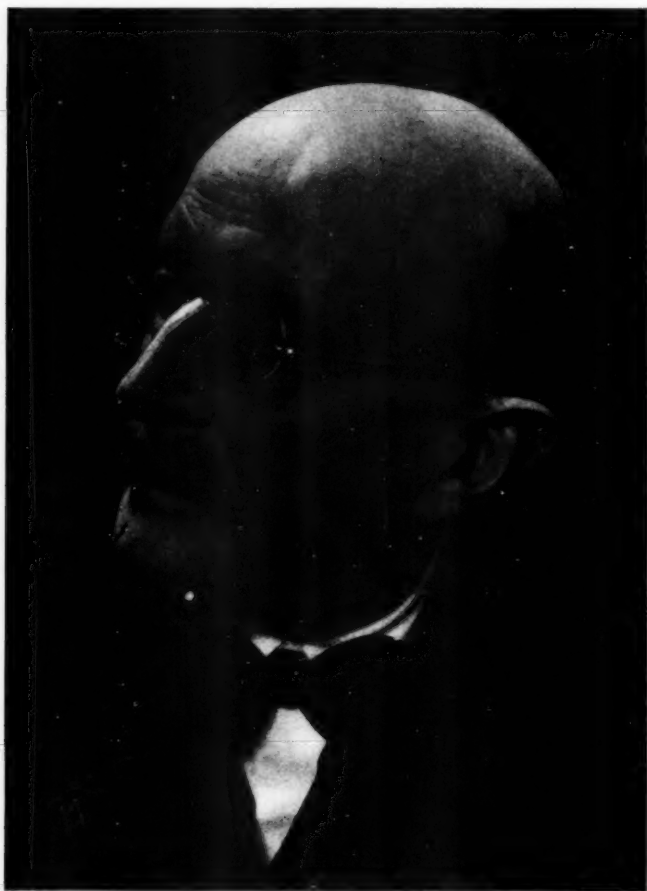
(1) Paul Dünnhaupt, Köthen L 177

Lizenz-Nr. 410 / G. N. 446









Max Planck

• 23. IV. 1858 • † 4. X. 1947

## *Max Planck in memoriam*

*Am 23. April 1948 wäre Max Planck 90 Jahre alt geworden. Das Schicksal hat es nicht zugelassen, daß wir diesen Tag mit dem Lebenden feiern durften. Wir können uns nicht beklagen, denn Max Planck ist nicht aus seinem Schaffen herausgerissen worden, sondern er ist von uns gegangen nach einem großen Leben, ausgefüllt mit überreichen Erfolgen. Max Planck gehört zu den ganz wenigen Menschen, deren Bedeutung keiner Würdigung mehr bedarf. Er gehört zu den ganz Großen der Physik.*

*Die Annalen der Physik verdanken ihm sehr viel. Er hat viele Jahre dem Herausgeberkollegium wie dem Kuratorium angehört und die Annalen mit Rat und Tat unterstützt. Das Wiedererscheinen der Annalen der Physik nach dem grausigen Zusammenbruch im Jahre 1945 hat er mit großer Freude begrüßt.*

*Zu seinem 90. Geburtstage soll als Festgabe der vorliegende Gedächtnisband erscheinen. Mancher Name, den wir gern unter den Autoren dieses Bandes gesehen hätten, fehlt. Die Zeit zwischen dem Tode Max Plancks und seinem 90. Geburtstage war zu kurz, um allen zur Teilnahme Aufgeforderten die Möglichkeit zur Abfassung eines Beitrages zu geben. Außerdem fällt leider auch auf dieses Unternehmen ein Schatten jener dunklen Wolke, die heute noch über den Beziehungen zwischen Deutschland und der Welt liegt. Der Name Max Planck wird nie vergessen werden; er ist eingeschrieben in das Buch der Geschichte der Physik neben die Namen von Newton und Galilei.*

*Die Herausgeber und der Verlag*

*Eduard Grüneisen-Marburg  
Friedrich Möglich-Berlin*

*Arthur Meiner-Leipzig  
i. Fa. Johann Ambrosius Barth*

### *The Royal Society*

The Royal Society accepts with great willingness this opportunity of paying a tribute of respects to the memory of its illustrious and venerated colleague, Max Planck. In his life time the Society recorded its deep appreciation of his services to science by electing him to the small and carefully guarded body of its Foreign Members and by bestowing on him in 1929 the highest honour which it has to offer, the Copley Medal. It is not necessary to-day to emphasize the importance of his profound and original researches. The quantum theory, of which he is the sole and undisputed originator, lies at the basis of all modern physical theory and the Society is happy to think that it numbers among its Fellows many who have helped to show wide and how significant is its scope. Planck's constant has taken its place by the side of Newton's constant of gravitation as a symbol of a period of scientific revelation. But if Planck the precursor in scientific achievement commands the homage of our heads, no less does Planck the man deserve the approbation of our hearts. His character was modest, kindly and blameless, and amid the trials of distressful times and through many personal sorrows he preserved his integrity and quiet courage. The Society is happy to remember that Planck was its guest at the Newton Tercentenary Celebrations held in the Summer of 1946, and that the many signs of respect and friendship that he then received clearly gave him pleasure in his declining days.

Max Planck was one of the pre-eminent minds of our times. He was greatly respected and greatly beloved. The Royal Society, while lamenting his passing at a ripe age, is confident that his name will live in glory as long as the study of science endures.

London, W.1, Burlington House, Regent 3335

(Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1948.)



## **Gedächtnisfeier der Physikalischen Gesellschaft in Württemberg-Baden zu Heidenheim am 15. November 1947**

*Von A. Sommerfeld*

Die heutige Versammlung ist von dem Hinscheiden unseres großen Max Planck überschattet. Dem ehrenvollen Auftrag, seinen wissenschaftlichen und menschlichen Charakter zu zeichnen, möchte ich zunächst dadurch nachkommen, daß ich Ihnen das Bild vorführe, das die Planckmedaille von ihm zeigt. Wahrlich ein Kopf, der dazu herausfordert, in Gold geprägt zu werden! Die klare Stirn, der untrügliche Blick, Offenheit der Züge, unbeirrbare Sachlichkeit, die er so oft von sich und anderen forderte. So hat er gelebt und gewirkt, durchdrungen von dem Glauben an eine vernünftige Weltordnung, an eine harmonische Gesetzmäßigkeit der Natur, durchdrungen aber auch von Ehrfurcht vor dem Unbegreiflichen und von ethischem Pathos.

Seine Anfänge hat er uns selbst erst kürzlich in den Naturwissenschaften<sup>1)</sup> geschildert, mit der ihm eigenen Objektivität. Seine selbstgewählte Doktorarbeit hatte den zweiten Hauptsatz zum Gegenstand, den er damals als „Vorliebe der Natur für irreversible Prozesse“ d. h. für Prozesse zunehmender Entropie beschrieb. Und dieses Thema hat ihn zeit seines Lebens begleitet und schließlich zu seiner großen Entdeckung geführt. Daß seine Entropie-Auffassung zunächst unbeachtet blieb, von Kirchhoff sogar abgelehnt wurde, hat ihn nicht irre gemacht. Seine frühesten Arbeiten galten der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf physico-chemische Systeme.

Nachdem er aber mit 31 Jahren nach Berlin als Nachfolger von Kirchhoff berufen worden war, trat ein anderes, viel interessanteres System in seinen Gesichtskreis, der gleichtemperierte Hohlraum, der, mit einem kleinen Loch versehen, den schwarzen Körper Kirchhoffs realisiert. Es handelt sich hier um ein System von universellem Charakter, unabhängig von den Eigenschaften der Hohlraum-Wandungen, nur abhängig von der Natur der elektromagnetischen Strahlung. An diesem System wollte er die Kraft des Entropiebegriffes erproben.

Im Jahre 1899 tagte die Naturforschergesellschaft in Düsseldorf. Planck trug uns seine Vorstudien zur Strahlungstheorie vor, das Verhalten eines Hertzschen elektrischen Resonators im Strahlungsfelde, dessen Resonanz und Abstrahlung. Seine Entwicklungen gingen mathematisch genau soweit, als er sie für das physikalische Problem der Hohlraumstrahlung brauchte. Was er brauchte, war ein universeller Strahlungsvorgang und eine Definition der Strahlungsentropie, die bei diesem Vorgang nur wachsender Werte fähig wäre. Der klassisch funktionierende Hertzsche Oscillator liefert diese nicht, was ihm Boltzmann vorausgesagt hatte. In seinem Nobelpreisvortrag vom Jahre 1920 hat uns Planck geradezu ein Musterbeispiel objektiver Geschichtsdarstellung gegeben. Er spricht dort von der „reiferen Erfahrung Boltzmanns in diesen Fragen“ und von dem

eigenen „langen, vielfach verschlungenen Weg, der schließlich zur Enthüllung des Wirkungsquantums führte“. Seinen elektrodynamischen Vorstudien mußte er zunächst die Hypothese der natürlichen Strahlung hinzufügen und sich weiterhin durch den thermodynamischen Zusammenhang zwischen der Energie  $U$  und Entropie  $S$  seines Oscillators leiten lassen. Sein schließliches Strahlungsgesetz nennt er dort eine „glücklich erratene Interpolationsformel“. Er interpolierte zwischen den beiden Grenzzuständen

kurze Wellenlängen

$$\frac{d^2 S}{dU^2} \sim -\frac{1}{U}$$

lange Wellen

$$\frac{d^2 S}{dU^2} \sim -\frac{1}{U^2}$$

Jener Grenzzustand führt auf die von W. Wien vorgeschlagene spektrale Energieverteilung und schien durch frühere Meßresultate der Reichsanstalt zunächst bestätigt. Dieser Grenzzustand wurde durch die Messungen von Kurlbaum und Rubens an den im Berliner Physikalischen Institut entwickelten Reststrahlen gefordert. Plancks Interpolation lautet

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = \frac{-1}{a U + b U^2}.$$

Daraus folgt durch Integration und Benutzung der thermodynamischen Temperaturdefinition  $1/T = dS/dU$  bei geeigneter Wahl der Integrationskonstanten ( $\tau = \infty$  für  $U = \infty$ ) die einfache Beziehung zwischen der Energie des Oscillators und der Temperatur der Strahlung

$$b U = \frac{a}{e^{a/T} - 1}.$$

Nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz muß die Konstante  $a$  proportional mit der Schwingungszahl  $\nu$  sein. Planck setzte  $a = h \nu/k$ ,  $b = 1/k$  und erhielt für die Energie seines Oscillators:

$$U = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1}.$$

Von den beiden hier eingeführten Konstanten  $h$  und  $k$ , die dann auch in dem definitiven Ausdruck des Planckschen Spektrums der Hohlraumstrahlung vorkommen, wird  $k$  als Boltzmannsche Konstante bezeichnet, obgleich sie erst von Planck explizite eingeführt und aus den genannten Messungen der Reichsanstalt numerisch genau berechnet ist. Was aber bedeutet  $h$ ? Da  $k T$  eine Energie ist, hat  $h$  die Dimension einer Wirkung (Energie  $\times$  Zeit). Dieser Umstand dürfte von vornherein die Aufmerksamkeit Plancks erregt haben. Denn er sah ebenso wie Helmholtz in dem Prinzip der kleinsten Wirkung den umfassendsten Satz der reversiblen Naturvorgänge. Planck sagt in seinem Nobelvortrag: „Die Frage nach der Bedeutung des Wirkungsquantums  $h$  führte mich von selbst auf Boltzmannsche Ideengänge, bis sich nach einigen Wochen der angespanntesten Arbeit meines Lebens das Dunkel lichtete und eine neue ungeahnte Fernsicht aufzudämmern begann“. Auf diese Wochen bezieht sich eine Mitteilung, die ich Bernhard Bavink verdanke und die von seinem Freund Erwin Planck stammt: Der

Vater habe ihm um das Jahr 1900 bei einem Spaziergang im Grunewald gesagt: „Heute habe ich eine Entdeckung gemacht, die ebenso wichtig ist wie die Entdeckung Newtons“. Bavink ist 8 Tage nach unserem Gespräch plötzlich gestorben, tief betrauert von seinen vielen Bewunderern. Erwin Planck ist der Rachsucht Hitlers zum Opfer gefallen, als angeblich beteiligt an dem Attentat vom 20. Juli 1944, und Planck mußte den Tod „seines nächsten und besten Freundes“ erleben!

Im Munde Plancks war diese intime Äußerung zu seinem noch knabenhaften Sohn weit entfernt von einer Ruhmredigkeit; aber sie zeigt, daß er sich der Tragweite seiner Entdeckung bewußt war. Eine universelle Naturkonstante, sicher fundiert in dem thermodynamischen Verhalten der Strahlung, unabhängig von jedem speziellen Modell oder materiellen Geschehen! Die Arbeit der Physiker in den folgenden Jahrzehnten war zum großen Teil der experimentellen Prüfung und theoretischen Verarbeitung dieser Entdeckung gewidmet und zeigte, daß der Vergleich mit Newton wohlberechtigt war.

Vielleicht ist die folgende Abschweifung über das Verhältnis Planck-Boltzmann von Interesse. Als Boltzmann im Jahre 1905 seinem ruhmvollen Leben ein Ende gemacht hatte, teilte sein Schüler und Nachfolger Hasenöhl den Fachgenossen mit, daß eine Büste Boltzmanns in den Arkaden der Wiener Universität aufgestellt werden sollte. Ich schlug ihm vor, die Büste mit der Unterschrift  $S = k \log W$  zu versehen, welche bekanntlich aussagt, daß der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, mit der Boltzmannschen Konstanten multipliziert, ein Maß für die Entropie des Zustandes bildet. So sehr hatte Planck in der wundervollen Darstellung, die er dem Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit in seinem Buch über die Strahlungstheorie gewidmet hat, das Verdienst Boltzmanns hervorgehoben, daß der Leser den Eindruck gewinnt, alles seien Auszüge aus Boltzmanns Arbeiten. Erst sehr viel später habe ich mich überzeugt, daß weder die Konstante  $k$  noch die Formel  $S = k \log W$ , die wir heute „Boltzmannsches Prinzip“ nennen, bei Boltzmann selbst vorkommt. Boltzmann sagt darüber nur gelegentlich in einer Abhandlung vom Jahre 1877: „Man könnte sogar aus dem Verhältnis der Zahl der verschiedenen Zustandsverteilungen deren Wahrscheinlichkeit berechnen, was vielleicht zu einer interessanten Methode der Berechnung der Wärmeleichgewichte führen würde“. Tatsächlich ist diese Berechnung erst von Planck ausgeführt; er erhält aus dem Boltzmannschen Prinzip mit einem Schlage sowohl die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung wie die Gesetze der idealen Gase und deren spezifische Wärmen.

In den Arkaden ist die vorgeschlagene Unterschrift nicht angebracht worden, da sie den dortigen Gepflogenheiten widersprochen hätte. Aber sie ist einige Jahre später von dem Bildhauer wieder aufgenommen, der im Auftrage der Stadt Wien auf dem Zentralfriedhofe das Ehrenmal Boltzmanns auszuführen hatte. Hier steht auf der großen Marmorplatte hinter der Büste Boltzmanns in den Wolken die Inschrift  $S = k \log W$  eingemeißelt. Sie kann jetzt als Symbol dienen sowohl für die Tiefe und Tragweite der Boltzmannschen Konzeptionen als auch zugleich für die großzügige Gesinnung Plancks, der sich in den Fragen des Atomismus als Schüler Boltzmanns fühlte und sein eigenes Verdienst um diese Fragen totgeschwiegen hat.

Planck selbst verhielt sich zunächst zurückhaltend in der Anwendung des Wirkungsquantums auf atomare Vorgänge, indem er demselben eine unmittelbare

Bedeutung wohl nur für statistische Fragen zuschrieb. Daß auch die atomaren Vorgänge in wellenmechanischer Auffassung letzten Endes statistischer Natur sind, konnte Planck damals noch nicht ahnen. Die extreme Lichtquantenhypothese rührt bekanntlich nicht von Planck, sondern von Einstein her. Noch 1910 auf einer Dampferfahrt von Königsberg nach Memel äußerte sich Planck zu mir etwas skeptisch über die quantentheoretische Deutung des von Nernst gemessenen Temperaturverlaufs der spezifischen Wärmen. Aber die Bestätigungen häuften sich: Der Franck-Hertz'sche Elektronenstoßversuch an der Resonanzlinie des Quecksilbers, der Photoeffekt, die Grundzüge der Photochemie, die kurzwelligen Grenzen der Röntgenspektren bis hin zum Bohrschen Atommodell. Mit letzterem war das Signal gegeben zur stürmischen Entwicklung der Atom- und Kernphysik, unter deren Wirkungen wir noch heute stehen, wissenschaftlich und weltpolitisch.

Zum Schluß ein Wort über die Beziehungen Plancks zur Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Gleich nach seiner Berufung auf die Berliner Professur trat er der dortigen Physikalischen Gesellschaft bei. Die Entdeckung des Wirkungsquantums teilte er der Gesellschaft in seinem Vortrag vom 14. Dezember 1900 erstmalig mit. Er förderte 1919 die Umwandlung der Berliner in die deutsche Physikalische Gesellschaft und wurde 1927 deren Ehrenmitglied. Der Vorstand der Gesellschaft wurde von ihm zur Verleihung der Planck-Medaille ermächtigt. Möge der Genius Plancks, der Geist der Sachlichkeit und Würde, über der weiteren Arbeit der Gesellschaft walten und die zur Zeit noch getrennten Länder-Gesellschaften bald wieder zu einer leistungsfähigen gesamtdeutschen Gesellschaft vereinen!

<sup>1)</sup> Persönliche Erinnerungen aus alten Zeiten. Von Max Planck, Naturwissenschaften, 33. Jahrgang, S. 230.

<sup>2)</sup> Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie, Nobel-Vortrag vom 2. Juni 1920. Joh. Ambr. Barth 1920, vgl. auch Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums von Max Planck, Naturwissenschaften, 31. Jahrgang, S. 153.

<sup>3)</sup> Wiener Akademie vom Jahre 1877, Gesammelte Werke Nr. 39, S. 121.

München 23, Dunantstr. 6

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1947.)

## **Remarks on the Measurement of the Rest Masses and the Linear Dimensions of Ultra-Fast Particles.**

by R. Fürth

(Mit 1 Abbildung)

### **Inhaltsübersicht**

Es wird allgemein die Frage untersucht, ob es möglich ist zwischen verschiedenartigen „ultra-schnellen“ Teilchen, d. h. Teilchen, deren Ruhenergie klein gegenüber ihrer Gesamtenergie  $\epsilon$  ist, auf Grund von Messungen von Ruhmassen und Stoßwirkungsquerschnitten zu unterscheiden. Es wird gezeigt, daß jede solche Messung sich auf Messungen von Energie und Impuls des betreffenden Teilchens zurückführen läßt und daß ihre Ungenauigkeit um einen Faktor  $(\epsilon/mc^2)^2$  größer ist als die resultierende Ungenauigkeit der Energie- und Impulsmessung. Hieraus folgt, daß es prinzipiell unmöglich ist, die Ruhmassen und linearen Dimensionen von ultraschnellen Teilchen auch nur größenordnungsmäßig zu bestimmen.

1. The hard component of the cosmic radiation is made up of particles which move practically with the velocity of light and whose total energy is large compared with their rest energy. Such particles may be conveniently called "ultra-fast" particles. In order to determine experimentally the nature of these particles it is necessary to measure their rest masses and the cross sectional areas for their mutual interactions by collision. Use is also made of ultra-fast particles in recent theoretical work on the fundamental problem of the interaction of particles of different type, and it is therefore necessary to make sure whether different types of ultra-fast particles can be distinguished at all by experiment. Finally, in the case of photons, the possibility of these particles having a finite rest mass, and accordingly moving with a velocity slightly smaller than the phase velocity of light in empty space, and also the possibility of direct interaction of photons has been discussed in the past. It seems therefore not superfluous to discuss in this connection also the problem of determining experimentally the hypothetical rest mass and collision cross-section of the photon. The following considerations may help to throw some light on these problems.

2. The rest mass of any particle can be calculated from its energy  $\epsilon$  and its momentum  $p$  by the relativistic relation

$$m = \frac{1}{c^2} \sqrt{\epsilon^2 - p^2 c^2}. \quad (1)$$

Thus, in order to obtain  $m$ , one has to measure the energy and the momentum of the particle concerned.

In the case of a charged particle the momentum is measured by measuring the radius  $R$  of curvature of the particle's path in a homogeneous magnetic field of strength  $H$ , normal to the original path, by means of the relation

$$p = \frac{R H e}{c} \quad (2)$$

which holds generally for particles of any speed.

In order to determine the energy this measurement has to be combined with, say, the measurement of the deflection of the particle in a homogeneous electric field of strength  $E$ , again normal to the original path. In the case of a fast particle the absolute value of the velocity  $v$  remains practically unchanged and the deflection  $s$  observed when the particle has travelled through a distance  $l$  in the field is given by the formula

$$p v = \frac{l^2 E e}{s} \quad (3)$$

The left-hand side of (3) will, of course, be practically equal to  $p c$  for ultra-fast particles. From (2) and (3) one obtains

$$\varepsilon = \frac{p c^2}{v} = \frac{2 R^2 H^2 s e}{l^2 E} \quad (4)$$

which again holds for particles of any speed.

From (1), (2), and (4) one obtains finally the expression

$$m = \frac{R H e}{c^2} \left[ \left( \frac{2 R H s}{E l^2} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

for the rest mass.

It appears from (2) and (4) that momentum and energy of an ultra-fast particle can be determined separately and accurately if the field strengths  $H$ ,  $E$  are sufficiently large and if they and the deflection parameters  $R$ ,  $s$ ,  $l$  can be measured with sufficient accuracy. Of course, under these circumstances  $\varepsilon$  is practically equal to  $p c$  and hence a magnetic or an electric deflection measurement alone will suffice for determining both,  $p$  and  $\varepsilon$ . However, when it comes to the determination of  $m$  one sees from (1) at once that what matters here is just the small difference between the two large quantities  $\varepsilon$  and  $p c$  which shows that in order to measure  $m$  even with moderate accuracy one will have to measure  $\varepsilon$  and  $p$  with extremely high accuracy. Calling  $\delta m$ ,  $\delta \varepsilon$ ,  $\delta p$  the errors in the determination of  $m$ ,  $\varepsilon$ ,  $p$  respectively one has from (1)

$$\frac{\delta m}{m} = \left( \frac{\varepsilon}{m c^2} \right)^2 \left[ \left( \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 + \left( \frac{\delta p}{p} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Thus for particles whose energy is  $n$  times their rest energy the error in the determination of  $m$  is  $n^2$  times the combined error of the magnetic and electric deflection measurements which leads to the conclusion that the rest masses of ultra-fast charged particles cannot be determined with even moderate accuracy or, in



other words, that particles of this kind with different rest masses cannot be distinguished from each other.

3. It may be argued that the above considerations hold only in the particular case of charged particles whose energy and momentum is determined by means of electric and magnetic deflection measurements. It is easy to see, however, that the results are in fact essentially the same for other methods of energy and momentum measurement on ultra-fast particles, and for uncharged particles as well.

For the electro-magnetic field of an ultra-fast charged particle evidently depends exclusively on this charge and the direction of its path; hence in order to determine energy and momentum by the electromagnetic interaction between the particle and some external measuring device one can only make use of the direct or indirect observation of the change of this direction produced by the measuring process, that is the electromagnetic deflection of the particle. Consider, for example, the well known method of measuring the number of ions produced per unit length of track of the particle in a cloud chamber instead of the deflection in an electric field. As the probability for an atom to be ionized by the passage of a fast particle at a fixed distance depends on the charge of that particle alone and not on its energy, the dependence of the number of ions produced on the energy (or the momentum) of the particle is solely due to the deflection of the particle by the mutual field during the process of ionization.

If one wishes to determine the rest mass of an uncharged particle one has to make it interact by collision or otherwise with another, charged particle of known rest mass and measure the energy and momentum of the latter, again by means of observing its electric and magnetic deflection. For instance, in order to determine the rest mass of an uncharged particle emitted in an atomic disintegration process, say a neutron, or, in principle, even a  $\gamma$ -ray photon or a neutrino, one can measure the rest mass of the parent nucleus with the mass spectrograph and the total energies and momenta of the bombarding charged particle and the charged products of the disintegration process (charged emitted particles and recoiling nucleus). From these the energy and momentum of the uncharged emitted particle in question is obtained by the application of the conservation laws, and finally its rest mass from formula (1).

As formula (6) holds quite generally the conclusion contained in the last paragraph of 2. remains in force, and therefore there is no possibility of distinguishing between different sorts of uncharged ultra-fast particles on account of their different rest mass, for example between a photon and a neutron of equal energy. By the same reason it seems impossible to decide experimentally whether a photon has a finite rest mass or not.

5. We now turn to the question of measuring the linear dimensions of ultra-fast free particles. The simplest way, in principle, to get information on this is to measure the scattering cross-sectional areas of two streams of such particles moving across each other at right angles, as indicated by the figure.

Let  $n_1$  and  $n_2$  be the number of particles emitted by the two emitters  $A_1$  and  $A_2$  per unit time which are measured by two independent counters and clocks. Let  $v$  be the velocity of the particles. Assume further for simplicity that the emitting surfaces are squares with sides  $a$ , and that the two streams of particles intersect

in a cube of side  $a$ . The number density  $N_2$  of particles from  $A_2$  contained in that cube at any particular time is given by

$$n_2 = v N_2 a^2. \quad (7)$$

The number  $n'_1$  of particles from  $A_1$  which are able to penetrate the cube without being absorbed by scattering, and which again can be measured by a counter and a clock, is given by the well known formula

$$\frac{n'_1}{n_1} = e^{-q' N_2 a}. \quad (8)$$

Here  $q'$  is the actual cross-sectional area as envisaged from the particles from  $A_1$  which, owing to the Lorentz contraction, is connected with the cross section  $q$  of the resting particles by

$$q' = q \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (9)$$

Thus we finally get from (7), (8), (9)

$$\log \frac{n'_1}{n_1} = q \sqrt{1 - v^2/c^2} \cdot \frac{n_2}{va}. \quad (10)$$

Introducing the time  $\tau$  taken by the particles to traverse the distance  $a$  one obtains from (10)

$$\frac{1}{q} = \frac{n_2}{\log(n_1/n'_1)} \cdot \frac{\tau}{a^2} \sqrt{1 - a^2/c^2 \tau^2} \quad (11)$$

which shows that the determination of  $q$  can, in principle, be carried out by measurements of lengths and times and by counting the numbers of certain events.

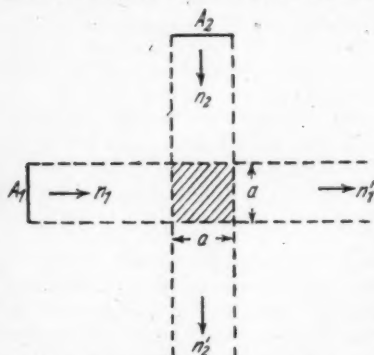


Diagram illustrating the principle for measuring cross-sectional areas

In practice we encounter the same difficulties as those discussed in connection with the measurement of the rest mass as soon as the particles are ultra-fast, that is as soon as their speed practically equals that of light. For then, because of  $\tau = \frac{a}{v}$  the quantity  $a/c\tau$  is nearly unity and it is seen that the accuracy  $\delta q$  in the measurement of  $q$  is predominantly determined by the accuracy  $\delta \tau$  in the measurement of  $\tau$ . Thus neglecting the errors in the measurement of  $n_1, n_2, n'_1, n'_2$  one obtains easily from (11)

$$\frac{\delta q}{q} = \frac{\delta \tau}{\tau} \cdot \frac{1}{1 - v^2/c^2} = \frac{\delta \tau}{\tau} \left( \frac{c}{v} \right)^2, \quad (12)$$

which is completely analogous to (6).

It follows that the linear dimensions of ultra-fast particles cannot be measured with any reasonable degree of accuracy, even if the above outlined experiment could be realized. Thus the task of distinguishing between different ultra-fast particles on account of their different "size" becomes also impossible.

Physics Department, Birkbeck College, University of London.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1947)



that  
(7)  
hout  
and  
(8)  
m  $A_1$   
ion  $q$

## **Feldwirkungen in permeablen Medien und Definition des magnetischen Momentes**

Von H. Diesselhorst

(Mit 6 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

(9)  
, (9)  
(10)  
par-  
one  
(11)

Um eine zuverlässige Grundlage für die Beurteilung der Frage zu gewinnen, ob man das magnetische Moment durch das Verhältnis des Drehmomentes zur magnetischen Feldstärke oder zur Induktion definieren solle, wird die Kraftwirkung des Magnetfeldes auf Magnete, die in ein permeables Medium eingebettet sind, untersucht. Zunächst wird gezeigt, daß die Wirkung von der Gestalt der Magnete abhängt. Durch energetische Betrachtungen läßt sich erkennen, daß das Drehmoment des Feldes auf einen langgestreckten Magnetstab bei gleicher Feldstärke im Vakuum und im Medium gleich ist, hingegen das Drehmoment des Feldes auf eine quer magnetisierte Lamelle bei gleicher Induktion.

of  $q$   
t by  
and  
tain

Durch Berechnung aus den Maxwell'schen Spannungen wird eine experimentell prüfbare Formel erhalten, die für quer magnetisierte Rotationsellipsoide die Abhängigkeit des Drehmomentes von der Permeabilität des Mediums und der reversiblen Permeabilität und dem Entmagnetisierungsfaktor des Magneten angibt. Die Formel stimmt auch für die vorher behandelten Fälle von langem Stabmagnet und Lamelle.

ction  
-fast,  
cause

Das Verhalten der in ein Medium eingebetteten Magnete gegenüber den Feldkräften liefert hiernach weder einen Grund noch ein Hindernis, eine der beiden Definitionen des magnetischen Momentes zu bevorzugen.

cy  $q_1$   
n the  
 $q_1, n_1$   
(12)

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man für die Kraftwirkung eines Elementarmagnets auf einen anderen in einem permeablen Medium eine dem Coulombschen Gesetz analoge Formel aufstellt. Nimmt man für den Elementarmagneten die Form eines stabförmigen Dipols, so steht die Permeabilität im Nenner, nimmt man die Form einer Lamelle (entsprechend den Ampèreschen Molekularströmen), so steht die Permeabilität im Zähler, während für andere Gestalt ein komplizierter Faktor hinzukommt.

asured  
iment  
a-fast

Ein Coulombsches Gesetz für Polstärken hat nur im Vakuum einen Sinn, so daß die Frage nach der Stellung der Permeabilität hier fortfällt. Damit entfällt auch die Frage, ob die Polstärke eines Magneten von dem umgebenden Medium abhängig sei oder nicht.

Weiter werden die allgemeinen Ausdrücke für die Kraftwirkung des magnetischen Feldes auf deformierbare permeable Medien zur Beurteilung der Frage nach der Definition des magnetischen Momentes herangezogen und mit den entsprechenden Ausdrücken für die Wirkung des elektrischen Feldes auf permanent elektrisch polarisierte Medien (Elektrete) verglichen. Hier zeigt sich, daß bei den Wirkungen auf solche Medien ebenso wie bei den Suszeptibilitätsbeziehungen

die Feldstärken  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{E}$  die gleiche Rolle spielen, während im Vakuum  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{E}$  die eigentlichen „Wirkvektoren“ sind und  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{D}$  die Verknüpfung des Feldes mit seinen Quellen beschreiben. Daraus geht hervor, daß die Bezeichnung „magnetische Feldstärke“ für  $\mathfrak{H}$  nicht so sinnlos ist, wie das oft hingestellt wird; aber es folgt nicht, daß man das magnetische Moment durch  $\mathfrak{H}$  definieren müsse. Denn im Innern der Medien ist  $\mu_0 \mathfrak{H}$  der auf bestimmte Weise gebildete Mittelwert des  $\mathfrak{B}$ -Vektors, der für die Wirkung maßgebend ist und  $\mu_0 \mathfrak{H}$  ist auch der  $\mathfrak{E}$  entsprechende Vektor, wenn man die Definition des Momentes durch  $\mathfrak{B}$  zugrunde legt.

Zu dem gleichen Resultat, daß im Sinne Wallots und Sommerfelds die Definition des Momentes durch  $\mathfrak{B}$  vorzuziehen sei, kommt man auch, wenn man die Frage untersucht, ob der Magnetisierung der Charakter der Feldstärke oder der Induktion beizulegen sei.

Die Kraftwirkungen des Feldes auf Magnete in permeablen Medien haben zur Zeit ein besonderes Interesse wegen des Zusammenhanges, in dem sie mit der letzthin lebhaft erörterten aber noch nicht zu einem völlig befriedigenden Abschluß gebrachten Frage stehen, ob man das magnetische Moment eines Magnetstabes durch das Verhältnis des vom Feld auf ihn ausgeübten Drehmomentes zur magnetischen Feldstärke  $H$  oder zur Induktion  $B$  definieren solle. Gegenüber der durch die geschichtliche Entwicklung überkommenen Definition durch  $H$  ist besonders von Wallot<sup>1)</sup> und Sommerfeld<sup>2)</sup>, denen sich andere anschlossen, die Definition durch  $B$  vertreten. Wallot wurde dazu durch die Überlegung veranlaßt, daß man wegen der Zurückführung des Magnetismus auf Ampère'sche Molekularströme die Wirkung auf Magnete durch denselben Vektor definieren müsse, der für die Wirkung auf Ströme maßgebend ist. Sommerfeld bekräftigte dies durch Dimensionsbetrachtungen.

Bezeichnet man mit  $M_H$  das durch  $H$  und mit  $M_B$  das durch  $B$  definierte magnetische Moment, so ist für das maximale Drehmoment im Vakuum zu setzen

$$D = H \cdot M_H = B \cdot M_B. \quad (1)$$

Aus der im Vakuum gültigen Beziehung  $B = \mu_0 H$  folgt dann

$$M_H = \mu_0 M_B. \quad (2)$$

Geht man zur Magnetisierung  $I$  über, als dem auf die Volumeinheit bezogenen Moment, so hat man entsprechend

$$I_H = \mu_0 I_B. \quad (3)$$

Wenn auch die Definition durch das Drehmoment direkt nur für permanente Magnete brauchbar ist, so läßt sich doch die Bestimmung der Magnetisierung von weichem Eisen und anderen permeablen Substanzen durch Vergleich der Wirkungen leicht darauf zurückführen. Entsprechend den beiden Definitionen hat man für die Induktion die beiden Ausdrücke

$$B = \mu_0 H + I_H = \mu_0 (H + I_B) \quad (4)$$

$I_H$  hat die Dimension von  $B$  und  $I_B$  hat die Dimension von  $H$ .

<sup>1)</sup> J. Wallot, Elektrotechn. Z. 48, 430 (1927).

<sup>2)</sup> A. Sommerfeld, Z. techn. Physik 16, 420 (1935) und Ann. Physik 36, 336 (1935).

Man kann nun daran denken, für die Beurteilung der Frage, ob eine der beiden Definitionen vorzuziehen sei, die Feldwirkungen auf Magnete heranzuziehen, die in ein permeables Medium eingebettet sind. Würde man finden, daß das vom Feld auf den Magneten ausgeübte Drehmoment im Medium und im Vakuum bei gleicher Induktion dasselbe ist, so würde das eine erhebliche Verstärkung der oben angeführten Gründe für  $M_B$  bedeuten. Würde sich dagegen herausstellen, daß das Drehmoment bei gleicher Feldstärke im Medium und im Vakuum gleich ist, so würde das für  $M_H$  sprechen. Allerdings ist es ja nicht gesagt, daß überhaupt einer dieser beiden Fälle eintritt.

Vor einiger Zeit habe ich zur Untersuchung dieser Frage ein experimentelles Verfahren vorgeschlagen<sup>3)</sup>, bei dem ein astatisches Nadelpaar zur Anwendung kommt, dessen eine Nadel in ein permeables Medium (Eisenchloridlösung) gebracht werden kann. In der Anordnung von Abb. 1 ist das Magnetfeld parallel zur Flüssigkeitsoberfläche, so daß wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponente auf beide Nadeln auch nach Einfüllen der Flüssigkeit der gleiche  $H$ -Wert wirkt. In der Anordnung von Abb. 2 besteht das astatische System in leicht verständlicher Weise aus vier gleichen Nadeln, auf die wegen der Stetigkeit der Normalkomponente der gleiche  $B$ -Wert wirkt.

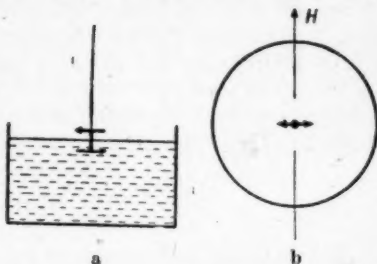


Abb. 1. Meßanordnung mit astatischem Magnetsystem. Unterer Magnet in Eisenchloridlösung. Am Ort des Systems Feldstärke stetig. a) Vertikalschnitt senkrecht zum Feld, b) von oben gesehen

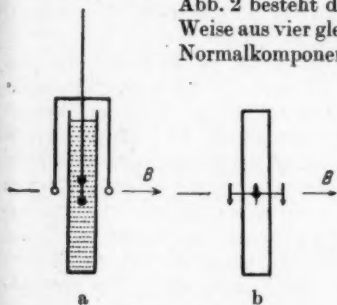


Abb. 2. Meßanordnung mit astatischem Magnetsystem. Mittlere Magnete in Eisenchloridlösung. Am Ort des Systems Induktion stetig. a) Vertikalschnitt in Feldrichtung. b) Von oben gesehen

Man hat das Problem, um das es sich handelt, vielfach auch in der Weise dargestellt<sup>4)</sup>, daß man das Coulombsche Gesetz für magnetische Polstärken heranzog und die Frage erhob, ob hier die Permeabilität des Mediums in den Nenner gehöre, wie es bei dem entsprechenden elektrischen Gesetz mit der Dielektrizitätskonstante der Fall ist, oder aber in den Zähler.

Im folgenden sollen einige Betrachtungen zur Klärung dieser Fragen angestellt werden<sup>5)</sup>.

Es läßt sich zunächst durch energetische Betrachtungen leicht zeigen, daß das Resultat der oben vorgeschlagenen Versuche von der Gestalt des eintauchenden Magnets abhängt und für die beiden Grenzfälle eines langgestreckten Magnetstabes und einer quer magnetisierten dünnen Lamelle ganz verschieden ausfallen muß.

<sup>3)</sup> Elektrotechn. Z. 62, 497 (1941).

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. Martinez, Physik. Z. 43, 22 (1942).

<sup>5)</sup> Ein Bericht über die Resultate ist in der Elektrotechn. Z. erschienen.

### Stabmagnet und magnetische Lamelle

In einem ausgedehnten homogenen Medium der Permeabilität  $\mu$  sei ein gleichförmiges Magnetfeld von der Feldstärke  $H$  vorhanden, also der Induktion

$$B = \mu_0 \mu H. \quad (5)$$

Bringt man in dieses Feld einen Magneten so hinein, daß seine magnetische Achse mit der Feldrichtung den Winkel  $\alpha$  bildet, so kann man für das Drehmoment den Wert  $D \sin \alpha$  ansetzen, wo  $D$  das maximale Drehmoment ist. Dreht man den Magneten aus der Feldrichtung in die Querstellung, so hat man die Arbeit zu leisten

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} D \sin \alpha \, d\alpha = D.$$

„Das maximale Drehmoment ist gleich der Arbeit beim Drehen aus der Feldrichtung in die Querstellung.“

Diese Arbeit muß unabhängig davon sein, auf welche Art die Drehung ausgeführt wird, und wir wollen diese Drehung bei Stabmagnet und Lamelle in folgender Weise vornehmen.

#### 1. Stabmagnet

Als Modell eines Stabmagnets betrachten wir einen magnetischen Dipol bestehend aus den in einer engen Röhre befindlichen Polstärketeilchen  $\pm p$  im Abstand  $l$ , so daß sein Moment, das wir hier auf  $H$  beziehen wollen, ist

$$M_H = p l.$$

Zunächst bringen wir die leere Röhre in die Feldrichtung. Sie stellt dann einen Kelvinschen Kanal dar, in dem die Feldstärke denselben Wert  $H$  hat, wie in dem anliegenden Medium. Dann bringen wir den Dipol in die Röhre, der sein Eigenfeld dem fremden Feld  $H$  überlagert. Nun nähern wir die beiden Polstärketeilchen bis auf einen verschwindend kleinen Abstand, so daß auch das Moment verschwindend klein wird. Dabei ist gegen das fremde Feld  $H$  die Arbeit  $H p l = H M_H$  zu leisten und außerdem wird durch die gegenseitige Anziehung der beiden Polstärketeilchen eine gewisse Arbeit  $A$  gewonnen. Jetzt läßt sich der Dipol, dessen Moment verschwunden ist, mitsamt der Röhre ohne Arbeitsleistung\*) in die Querstellung drehen und dann ohne Arbeitsleistung gegen das dabei senkrecht zum Weg stehende fremde Feld auseinander ziehen, wobei aber die vorher gewonnene Arbeit  $A$  genau wieder verbraucht wird. Die Gesamtarbeit und damit das maximale Drehmoment im Medium ist also

$$D = H M_H = \frac{B M_s}{\mu}. \quad (6)$$

„Das auf den langgestreckten Stabmagnet ausgeübte Drehmoment ist im Medium ebenso groß wie bei gleicher Feldstärke im Vakuum und  $\mu$ mal so klein, wie bei gleicher Induktion im Vakuum.“

#### 2. Lamellenmagnet

Als Modell eines Lamellenmagnets nehmen wir eine in einer flachen Schachtel befindliche Doppelschicht magnetischer Polstärke  $\pm P$ , ausgebreitet auf zwei

\*) Die Röhre kann beliebig eng gedacht werden, während  $p$  keiner Beschränkung unterliegt, so daß für das Drehen der leeren Röhre keine Arbeitsleistung in Betracht kommt.

parallelen Flächen in dem sehr kleinen Abstand  $d$ . Das Moment ist dann  $M_H = Pd$  und die flache Schachtel stellt einen Kelvinschen Schlitz dar, der in der Ausgangsstellung auf der Feldrichtung senkrecht steht, so daß die Induktion  $B$  im Schlitz dieselbe ist, wie im Medium, die Feldstärke im Schlitz also  $B/\mu_0$ . Führt man jetzt die Drehung in derselben Weise aus, wie bei dem einfachen Dipol, indem man zunächst die beiden Flächen mit der Polstärke bis auf einen verschwindend kleinen Abstand nähert, so daß das Moment der Doppelschicht für den Akt der Drehung verschwindet, so hat man gegen die Feldstärke die Arbeit  $\frac{B}{\mu_0} \cdot Pd$  zu leisten, die als alleinige Arbeit übrig bleibt und gleich dem maximalen Drehmoment ist:  $D = \frac{B}{\mu_0} Pd = \frac{B}{\mu_0} M_H$  oder

$$D = B M_B = \mu H M_H. \quad (7)$$

„Das auf den Lamellenmagnet ausgeübte Drehmoment ist im Medium ebenso groß wie bei gleicher Induktion im Vakuum! und  $\mu$ mal, so groß wie bei gleicher Feldstärke im Vakuum.“

### Berechnung des Drehmomentes aus den Maxwellschen Spannungen

Um bestimmte Aussagen über das Verhalten normaler Magnete zu gewinnen, deren Gestalt zwischen den Extremfällen von langem Stabmagnet und Lamelle liegt, kann man versuchen, das Drehmoment aus den Maxwellschen Spannungen zu berechnen, die das Feld auf die Oberfläche des Magnets ausübt. Man muß dazu die Feldstärke im Außenmedium an der Magnetoberfläche kennen, die sich für gleichmäßig magnetisierte Magnete leicht finden läßt. Die Integration der Spannungen über die Magnetoberfläche gelingt leicht, wenn man sich auf quer magnetisierte Rotationsellipsoide beschränkt.

### A. Berechnung des Feldes

Wir legen einen permanenten Magneten von rotationsellipsoidischer Gestalt zugrunde, der quer zur Figurenachse gleichmäßig magnetisiert ist. Es sei

$\mathfrak{M}_H$  das auf die Feldstärke,  $\mathfrak{M}_B$  das auf die Induktion im Vakuum bezogene Moment des Magneten,

$M_H$  und  $M_B$  die Absolutbeträge davon,

$V$  das Volumen des Magneten,

$N$  der Entmagnetisierungsfaktor quer zur Figurenachse,

$\mu_r$  die reversible Permeabilität des Magneten,

$\mu$  die Permeabilität des umgebenden Mediums,

$\mathfrak{H}_0$  die konstante Feldstärke,  $\mathfrak{B}_0 = \mu_0 \mu \mathfrak{H}_0$  die Induktion in dem ausgedehnten Medium vor Einbringung des Magneten,

$H = |\mathfrak{H}_0|$  und  $B = |\mathfrak{B}_0|$  die Absolutbeträge davon,

$\mathbf{n}$  die Normale an der Magnetoberfläche als Einheitsvektor in Richtung von innen nach außen,

$a$  Index zur Kennzeichnung der Feldgrößen im Außenmedium,

$i$  im Innern des Magneten.

Die Magnetisierung des Magneten wollen wir in dieser Rechnung auf die Induktion beziehen und unter Fortlassung des Index  $B$  einfach durch  $\mathfrak{J}$  bezeichnen. Weiter wollen wir den Zustand des Magneten im Vakuum ohne fremdes Feld

durch den Index 1 kennzeichnen und haben dann für seine Magnetisierung in diesem Zustand den Wert

$$\mathfrak{I}_1 = \frac{\mathfrak{M}_1}{V}. \quad (8)$$

Im Innern eines solchen gleichmäßig magnetisierten ellipsoidischen Magneten ist bekanntlich ein der Magnetisierung entgegengerichtetes gleichförmiges Feld vorhanden

$$\mathfrak{H}_1 = -N \mathfrak{I}_1. \quad (9)$$

Wegen der reversiblen Permeabilität ist die Änderung der Magnetisierung bei kleinen Feldänderungen, wie sie z. B. durch Überlagerung fremder Felder oder auch durch Einbettung in ein permeables Medium hervorgerufen werden können, der Feldänderung proportional. Hat man also im Innern ein von  $\mathfrak{H}_1$  wenig verschiedenes Feld  $\mathfrak{H}_i$  und eine Magnetisierung  $\mathfrak{I}_i$ , so gilt  $\mathfrak{I}_i - \mathfrak{I}_1 = (\mu_r - 1)(\mathfrak{H}_i - \mathfrak{H}_1)$  oder

$$\mathfrak{I}_i = (\mu_r - 1) \mathfrak{H}_i + \mathfrak{I}_0, \quad (10)$$

wo  $\mathfrak{I}_0 = \mathfrak{I}_1 - (\mu_r - 1) \mathfrak{H}_1$  diejenige Magnetisierung bedeutet, die der Magnet bei der inneren Feldstärke  $\mathfrak{H}_i = 0$  hätte, wenn die lineare Beziehung (10) bis dahin gelten würde. Die Größe  $\mathfrak{I}_0$  ist das Konstante bei kleinen Feldänderungen, die eigentliche permanente Magnetisierung oder die „Permanenz“, zu der infolge der reversiblen Permeabilität durch kleine Feldänderungen noch eine induzierte Magnetisierung hinzukommt. Bei einem in sich geschlossenen ringförmigen Magneten ist kein inneres Feld vorhanden und  $\mathfrak{I}_0$  stellt die wirklich vorhandene Magnetisierung dar ( $\mathfrak{I}_0 = \mathfrak{I}_1$ ).

Bei unseren ellipsoidischen Magneten kann man nach Gl. (9)  $\mathfrak{I}_0$  durch  $\mathfrak{I}_1$  ausdrücken:

$$\mathfrak{I}_0 = (\mu_r N + 1 - N) \mathfrak{I}_1. \quad (11)$$

Das resultierende Feld, das sich herausbildet, wenn man diesen Magnet in ein ausgedehntes Medium bringt, in dem schon ein homogenes fremdes Feld  $\mathfrak{H}_0$  vorhanden ist, wird von zwei Quellen hervorgebracht, nämlich erstens durch die Quelle, die das fremde Feld  $\mathfrak{H}_0$  erzeugt, und zweitens durch die Permanenz des Magneten  $\mathfrak{I}_0$ . Diese Quellen bringen das Feld in dem Raum hervor, der von dem Medium mit der Permeabilität  $\mu$  und dem darin eingebetteten ellipsoidischen Magnetkörper mit der Permeabilität  $\mu_r$  erfüllt ist, also sowohl das Feld  $\mathfrak{H}_i$  im Innern des Magnets wie das Feld  $\mathfrak{H}_a$  im Außenmedium. Ohne diese Quellen wäre kein Feld vorhanden und wir können das resultierende Feld durch Überlagerung der beiden Felder erhalten, die durch die beiden Quellen einzeln entstehen<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Das Feld ist durch die Gleichungen bestimmt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{rot } \mathfrak{H} = \mathfrak{G}, \text{ div } \mathfrak{B} = 0, \mathfrak{B} = \mu_0 (\mathfrak{H} + \mathfrak{I}) \\ \text{außen } \mathfrak{I} = (\mu - 1) \mathfrak{H} \text{ und innen } \mathfrak{I} = (\mu_r - 1) \mathfrak{H} + \mathfrak{I}_0 \end{array} \right\} \text{ (A)}$$

$\mathfrak{G}$  ist die Stromdichte der das Feld erzeugenden Ströme.

Für das von der Permanenz  $\mathfrak{I}_0$  erzeugte Feld  $\mathfrak{H}_1$  gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{rot } \mathfrak{H}_1 = 0, \text{ div } \mathfrak{B}_1 = 0, \mathfrak{B}_1 = \mu_0 (\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{I}_1) \\ \text{außen } \mathfrak{I}_1 = (\mu - 1) \mathfrak{H}_1 \text{ und innen } \mathfrak{I}_1 = (\mu_r - 1) \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{I}_0 \end{array} \right\}$$

Für das von  $\mathfrak{G}$  erzeugte Feld  $\mathfrak{H}_2$  gilt

$$\left. \begin{array}{l} \text{rot } \mathfrak{H}_2 = \mathfrak{G}, \text{ div } \mathfrak{B}_2 = 0, \mathfrak{B}_2 = \mu_0 (\mathfrak{H}_2 + \mathfrak{I}_2) \\ \text{außen } \mathfrak{I}_2 = (\mu - 1) \mathfrak{H}_2 \text{ und innen } \mathfrak{I}_2 = (\mu_r - 1) \mathfrak{H}_2 \end{array} \right\}$$

Superponiert man  $\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2 = \mathfrak{H}$ ,  $\mathfrak{B}_1 + \mathfrak{B}_2 = \mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2 = \mathfrak{I}$ , so folgt für  $\mathfrak{H}$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{I}$  die Erfüllung der Feldgleichungen (A).



Wir berechnen nun zuerst das Feld, das durch die Permanenz  $\mathfrak{J}_0$  ohne die Quelle des fremden Feldes  $\mathfrak{H}_0$  entsteht, und dann das Feld, das durch die Quelle des Feldes  $\mathfrak{H}_0$  hervorgebracht würde, wenn der Magnetkörper wohl seine Permeabilität  $\mu_r$ , aber nicht seine Permanenz  $\mathfrak{J}_0$  hätte,

### 1. Das von der Permanenz $\mathfrak{J}_0$ erzeugte Feld

Da keine Ströme vorhanden sind, läßt sich die Feldstärke durch das Potential der freien Polarisationsladung darstellen. Nun läßt sich leicht sehen, daß wegen der Konstanz von  $\mu$  und  $\mu_r$  nirgends Raumdichte der Polarisationsladung  $\varrho_p = -\operatorname{div} \mathfrak{J}$ , sondern nur Flächendichte  $\omega = \mathfrak{J}_i n - \mathfrak{J}_0 n$  an der Magnetoberfläche vorhanden ist. Es gilt also

$$\mathfrak{H} = -\operatorname{grad} \psi \quad \text{mit} \quad \psi = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\omega df}{r}. \quad (12)$$

Wenn nun  $\omega$  sich durch die Normalkomponente eines konstanten Vektors  $\mathfrak{C}$ , also in der Form

$$\omega = \mathfrak{C} n \quad (13)$$

darstellen läßt, so ist die Verteilung der freien Polstärke ebenso, als wäre der ellipsoidische Magnet im Vakuum mit der Intensität  $\mathfrak{C}$  gleichmäßig magnetisiert. Dann wird bekanntlich das von  $\mathfrak{C}$  im Innern erzeugte Feld mit Hilfe des Entmagnetisierungsfaktors erhalten:

$$\mathfrak{H}_i = -N \mathfrak{C}. \quad (14)$$

Dies Feld ist dann ebenfalls gleichmäßig und mit der Magnetisierung  $\mathfrak{J}_i$  durch die Reversibilitätsbeziehung Gl. (10) verbunden. Zwischen den Größen  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{J}$  bestehen dann die Beziehungen:

$\mathfrak{B}_i = \mu_0 (\mathfrak{H}_i + \mathfrak{J}_i) = \mu_0 (\mu_r \mathfrak{H}_i + \mathfrak{J}_0)$  im Innern des Magnets

und  $\mathfrak{B}_a = \mu_0 (\mathfrak{H}_a + \mathfrak{J}_a) = \mu_0 \mu \mathfrak{H}_a$  im Außenmedium.

Unter den durch den Index  $a$  auf das Außenmedium bezogenen Feldgrößen wollen wir nur die Werte an der Magnetoberfläche verstehen, die hier allein gebraucht werden. Die Innengrößen sind bei der Annahme von Gl. (13) überhaupt konstant und es gilt die Grenzbedingung  $\mathfrak{B}_i n = \mathfrak{B}_a n$ , also

$$\mathfrak{H}_a n = \frac{\mathfrak{B}_a n}{\mu_0 \mu} = \frac{\mu_r \mathfrak{H}_i n + \mathfrak{J}_0 n}{\mu} \quad (15)$$

und

$$\omega = \mathfrak{J}_i n - \mathfrak{J}_0 n = \mathfrak{H}_a n - \mathfrak{H}_i n = \frac{(\mu_r - \mu) \mathfrak{H}_i n + \mathfrak{J}_0 n}{\mu}. \quad (16)$$

Soll also die Darstellung Gl. (13) gelten, so muß  $\mathfrak{C} = \frac{(\mu_r - \mu) \mathfrak{H}_i + \mathfrak{J}_0}{\mu}$  sein. Setzt man hier  $\mathfrak{H}_i$  aus Gl. (14) ein und schreibt zur Abkürzung

$$R = \mu_r N + \mu (1 - N), \quad (17)$$

so folgt  $\mathfrak{C} = \frac{\mathfrak{J}_0}{R}$ . Dies ist in der Tat ein konstanter Vektor, durch dessen Normalkomponente sich die freie Polstärke darstellen läßt:

$$\omega = \frac{\mathfrak{J}_0 n}{R}, \quad (18)$$

so daß sie im Innern das gleichförmige Feld hervorbringt

$$\mathfrak{H}_i = -\frac{N \mathfrak{J}_0}{R}. \quad (19)$$

Auch das Feld im Außenraum ist durch die Polstärkeverteilung  $\omega$  bestimmt, etwa mittels der Potentialformel Gl. (12). Da wir das Feld aber nur an der Magnetoberfläche gebrauchen, können wir es aus  $\mathfrak{H}_i$  durch die Grenzbedingungen finden. Die Normalkomponente von  $\mathfrak{H}$  als Vektor ist  $(\mathfrak{H} \mathbf{n}) \mathbf{n}$  und die Tangentialkomponente demnach  $\mathfrak{H} - (\mathfrak{H} \mathbf{n}) \mathbf{n}$ . Aus der Stetigkeit der Tangentialkomponente folgt also

$$\mathfrak{H}_a - (\mathfrak{H}_a \mathbf{n}) \mathbf{n} = \mathfrak{H}_i - (\mathfrak{H}_i \mathbf{n}) \mathbf{n},$$

und daraus mit Gl. (16):

$$\mathfrak{H}_a = \mathfrak{H}_i + \omega \mathbf{n} \quad (20)$$

und nach Gl. (19) und (18):

$$\mathfrak{H}_a = \frac{-N \mathfrak{J}_0 + (\mathfrak{J}_0 \mathbf{n}) \mathbf{n}}{R} \quad (21)$$

Das durch die Gln. (19) und (21) gegebene Feld im Innern und an der äußeren Oberfläche wird durch die Permanenz  $\mathfrak{J}_0$  des Ellipsoides mit der Permeabilität  $\mu_r$  erzeugt, wenn dieses in ein ausgedehntes Medium der Permeabilität  $\mu$  eingebettet ist.

## 2. Das von der $\mathfrak{H}_0$ -Quelle hervorgerufene Feld

Wir legen ein ausgedehntes Medium der Permeabilität  $\mu$  zugrunde, in dem durch irgend welche Quellen (z. B. eine sehr große Stromspule) ein gleichmäßiges Feld  $\mathfrak{H}_0$  hervorgebracht wird. In dieses Feld denken wir uns den ellipsoidischen Magnetkörper mit der Permeabilität  $\mu_r$ , aber ohne seine Permanenz hineingebracht. Dann entsteht durch die freie Polstärke, die sich an der Körperoberfläche und nur an dieser bildet, ein Zusatzfeld, das wir berechnen müssen.

Aus der Grenzbedingung  $\mathfrak{B}_i \mathbf{n} = \mathfrak{B}_a \mathbf{n}$  folgt wegen

$$\mathfrak{B}_i = \mu_0 \mu_r \mathfrak{H}_i = \mu_0 (\mathfrak{H}_i + \mathfrak{J}_i)$$

$$\mathfrak{B}_a = \mu_0 \mu \mathfrak{H}_a = \mu_0 (\mathfrak{H}_a + \mathfrak{J}_a)$$

für die freie Polstärke wieder  $\omega = \mathfrak{J}_i \mathbf{n} - \mathfrak{J}_a \mathbf{n} = \mathfrak{H}_a \mathbf{n} - \mathfrak{H}_i \mathbf{n}$  und  $\mathfrak{H}_a \mathbf{n} = \frac{\mu_r}{\mu} \mathfrak{H}_i \mathbf{n}$ , also:

$$\omega = \frac{\mu_r - \mu}{\mu} \mathfrak{H}_i \mathbf{n}. \quad (22)$$

Läßt sich nun  $\omega$  wieder, wie in Gl. (13) durch einen konstanten Vektor  $\mathfrak{C}$  als

$$\omega = \mathfrak{C} \mathbf{n} \quad (23)$$

darstellen, so ergibt sich im Innern das durch  $\omega$  erzeugte gleichmäßige Zusatzfeld  $\mathfrak{H}'_i = -N \mathfrak{C}$  und demnach auch ein gleichmäßiges Gesamtfeld

$$\mathfrak{H}_i = \mathfrak{H}_0 - N \mathfrak{C}. \quad (24)$$

Nach Gl. (22) und (23) muß  $\mathfrak{C} = \frac{\mu_r - \mu}{\mu} \mathfrak{H}_i$  sein, womit man aus Gl. (24) mit der Abkürzung (17) erhält:

$$\mathfrak{H}_i = \frac{\mu \mathfrak{H}_0}{R} \quad (25)$$

und

$$\mathfrak{C} = \frac{(\mu_r - \mu) \mathfrak{H}_0}{R}.$$

Die Darstellung (23) ist durch diesen konstanten Vektor erfüllt und man hat demnach in Gl. (25) das von der  $\mathfrak{H}_0$ -Quelle erzeugte innere Feld  $\mathfrak{H}_i$ . Daraus finden



wir wieder das Feld  $\mathfrak{H}_a$  im Außenraum an der Magnetoberfläche durch die Grenzbedingungen nach Gl. (20) als  $\mathfrak{H}_a = \mathfrak{H}_i + \omega n$  mit  $\omega = \mathbb{C} n = \frac{(\mu_r - \mu) \mathfrak{H}_0 n}{R}$ , also

$$\mathfrak{H}_a = \frac{\mu \mathfrak{H}_0 + (\mu_r - \mu) (\mathfrak{H}_0 n) n}{R}. \quad (26)$$

### 8. Gesamtfeld

Das durch die Gln. (25) und (26) dargestellte durch die  $\mathfrak{H}_0$ -Quelle erzeugte Feld überlagert sich nach dem oben Gesagten dem von der Permanenz  $\mathfrak{J}_0$  erzeugten und durch die Gln. (19) und (21) dargestellten Feld. Befindet sich also der ellipsoidische Magnet mit seiner Permanenz  $\mathfrak{J}_0$  in dem fremden Feld  $\mathfrak{H}_0$  im Medium so, daß die Richtung von  $\mathfrak{J}_0$  mit dem Feld  $\mathfrak{H}_0$  einen beliebigen Winkel bildet, so ist das resultierende Feld im Innern:

$$\mathfrak{H}_i = \frac{\mu \mathfrak{H}_0 - N \mathfrak{J}_0}{R} \quad (27)$$

und außen an der Oberfläche

$$\mathfrak{H}_a = \frac{\mu \mathfrak{H}_0 - N \mathfrak{J}_0 + [(\mu_r - \mu) (\mathfrak{H}_0 n) + (\mathfrak{J}_0 n)] n}{R}. \quad (28)$$

### B. Spannungen und Drehmoment

Die Maxwell'schen Spannungen üben auf ein senkrecht zum Einheitsvektor  $n$  liegendes Flächenstückchen die Kraft je Flächeneinheit aus

$$\mathfrak{F} = \mu_0 \mu \left[ \mathfrak{H} (\mathfrak{H} n) - \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 n \right], \quad (29)$$

entsprechend einer Zugspannung in Richtung der Kraftlinien und einer Druckspannung senkrecht dazu vom Betrage der Energiedichte  $\eta = \frac{1}{2} \mu_0 \mu \mathfrak{H}^2$ , oder — was auf dasselbe herauskommt — entsprechend einem allseitigen Druck von diesem Betrage und einer Zugspannung in Richtung der Kraftlinien vom doppelten Betrage.

Setzt man hier für  $\mathfrak{H}$  den Wert  $\mathfrak{H}_a$  aus Gl. (28) ein, so erhält man durch das über die Magnetoberfläche erstreckte Integral

$$\mathfrak{Q} = \oint [r \mathfrak{F}] df \quad (30)$$

das Drehmoment in bezug auf den Ursprung des zum Ort des Flächenelementes  $df$  gezogenen Fahrstrahls  $r$ . Da die Einzelkraft  $\mathfrak{F} = \oint \mathfrak{F} df$  im homogenen Feld  $\mathfrak{H}_0$  verschwindet, bleibt nur ein reines Drehmoment übrig und der Ursprung von  $r$  ist beliebig.

Wir legen nun ein quer magnetisiertes Rotationsellipsoid zu Grunde, dessen Rotationsachse (Figurenachse) also zu  $\mathfrak{J}_0$  senkrecht steht und außerdem auch zum Feld  $\mathfrak{H}_0$  senkrecht sein soll. Dann wirkt das Drehmoment um diese Figurenachse und die Berechnung vereinfacht sich erheblich. Eine in Richtung der Normalen  $n$  wirkende Kraft geht stets durch die Figurenachse und trägt daher zum Drehmoment nichts bei. Deshalb kann man in dem Ausdruck (29) für die Flächenkraftdichte das in Richtung  $n$  liegende Glied fortlassen und in Gl. (30) den Ausdruck einsetzen

$$\mathfrak{F} = \mu_0 \mu \mathfrak{H}_a (\mathfrak{H}_a n). \quad (31)$$

Aus Gl. (28) ergibt sich wegen  $n^2 = 1$

$$(\mathfrak{H}_a n) = \frac{\mu_r (\mathfrak{H}_0 n) + (1-N) (\mathfrak{Z}_0 n)}{R} \quad (32)$$

Wenn man diesen skalaren Wert mit dem Vektor  $\mathfrak{H}_a$  von Gl. (28) multipliziert, so ergibt sich wiederum ein in Richtung  $n$  liegendes Glied, das fortgelassen werden kann, so daß man anstatt des Ausdrucks (31) nur

$$\mathfrak{F} = \mu_0 \mu \frac{(\mu \mathfrak{H}_0 - N \mathfrak{Z}_0)}{R} (\mathfrak{H}_a n)$$

in Gl. (30) einzusetzen braucht, woraus sich schließlich durch Einführung von Gl. (32) ergibt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} = & \frac{\mu_0 \mu}{R^2} (\mu_r \mu \mathfrak{H}_0 (\mathfrak{H}_0 n) - N (1-N) \mathfrak{Z}_0 (\mathfrak{Z}_0 n) \\ & + \mu (1-N) \mathfrak{H}_0 (\mathfrak{Z}_0 n) - \mu_r N \mathfrak{Z}_0 (\mathfrak{H}_0 n)) \end{aligned} \quad (33)$$

Setzt man diesen Wert in Gl. (30) ein, so erhält man vier Integrale, die bis auf konstante skalare Faktoren sämtlich die Form haben

$$\oint [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] (\mathfrak{B} n) d\mathfrak{f}, \quad (34)$$

wo unter  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{B}$  irgend welche der konstanten Vektoren  $\mathfrak{H}_0$  und  $\mathfrak{Z}_0$  zu verstehen sind. Nach den Regeln der Vektorrechnung läßt sich das Hüllenintegral (34) in ein Raumintegral über den von der Integrationsfläche eingehüllten Raum, also das Innere des Magnets, umformen. Man erhält für konstante Vektoren  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{B}$ <sup>a)</sup>

$$\oint [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] (\mathfrak{B} n) d\mathfrak{f} = \int [\mathfrak{B} \mathfrak{A}] dv = [\mathfrak{B} \mathfrak{A}] V.$$

Von den vier zu berechnenden Integralen sind die beiden ersten Null, weil in ihnen  $\mathfrak{B} = \mathfrak{A}$  ist. Die beiden anderen sind entgegengesetzt gleich, so daß man aus Gl. (30) und (33) für das Drehmoment erhält

$$\mathfrak{L} = \oint [\mathfrak{r} \mathfrak{F}] d\mathfrak{f} = \frac{\mu_0 \mu}{R^2} (\mu (1-N) + \mu_r N) [\mathfrak{Z}_0 \mathfrak{H}_0] V.$$

Bedenkt man, daß nach Gl. (17)  $\mu (1-N) + \mu_r N = R$  ist, und führt statt der Permanenz  $\mathfrak{Z}_0$  nach Gl. (11) die Magnetisierung des Magnets im Vakuum  $\mathfrak{Z}_1$  ein, so wird

$$\mathfrak{L} = \mu_0 \mu \frac{\mu_r N + 1 - N}{\mu_r N + \mu (1 - N)} [\mathfrak{Z}_1 \mathfrak{H}_0] V.$$

Setzen wir nun nach Gl. (8)  $\mathfrak{Z}_1 V = \mathfrak{M}_B$  und zur Abkürzung

$$\lambda = \frac{\mu_r N + 1 - N}{\mu_r N + \mu (1 - N)}, \quad (35)$$

<sup>a)</sup> Mit dem Nablaoperator  $\nabla$  kann man in folgender Weise rechnen. Nach einem Hauptumformungssatz der Vektorthorie (vgl. z. B. Diessehorst, Magnetische Felder und Kräfte, Leipzig 1939, Vektorsatz 51 und 67b) hat man

$$\oint [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] (\mathfrak{B} n) d\mathfrak{f} = \oint (\mathfrak{n} \mathfrak{B}) [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] d\mathfrak{f} = \oint (\nabla \mathfrak{B}) [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] dv.$$

Der Operator  $\nabla$  bezieht sich auf alle hinter ihm stehenden Größen (durch den Strich angedeutet). Da aber  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{B}$  konstante Faktoren sind, lassen sie sich in der vektoralgebraisch erlaubten Weise mit dem als Vektor aufgefaßten Differentialoperator  $\nabla$  in der Reihenfolge vertauschen und man erhält

$$(\nabla \mathfrak{B}) [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] = (\mathfrak{B} \nabla) [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] = -(\mathfrak{B} \nabla) [\mathfrak{A} \mathfrak{r}] = -[\mathfrak{A} (\mathfrak{B} \nabla) \mathfrak{r}].$$

Nun ist  $(\mathfrak{B} \nabla) \mathfrak{r} = \mathfrak{B}$ , also  $(\nabla \mathfrak{B}) [\mathfrak{r} \mathfrak{A}] = -[\mathfrak{A} \mathfrak{B}] = [\mathfrak{B} \mathfrak{A}].$

so wird das Drehmoment\*)

$$\mathfrak{Q} = \lambda [\mathfrak{M}_B \mathfrak{B}_0].$$

Die Drehachse steht, wie es sein muß, senkrecht auf  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{B}_0$ . Der absolute Betrag des Drehmomentes ist

$$|\mathfrak{Q}| = \lambda B \cdot M_B \sin \alpha,$$

wo  $\alpha$  den Winkel zwischen Magnet und Feld bedeutet. Das maximale Drehmoment (für Querstellung) ist

$$D = \lambda B M_B = \lambda \mu H M_H. \quad (36)$$

Da alle Entmagnetisierungsfaktoren zwischen 0 und 1 liegen (der Querenmagnetisierungsfaktor des Rotationsellipsoids sogar zwischen 0 und  $\frac{1}{2}$ ) und die Permeabilitäten größer als 1 sind, so erkennt man aus Gl. (35), daß  $\lambda \leq 1$  und  $\lambda \mu \geq 1$ , also

$$1 \geq \lambda \geq \frac{1}{\mu}.$$

Im Vakuum ( $\mu = 1$ ) ist  $\lambda = \lambda \mu = 1$  und Gl. (36) wird zu Gl. (1). Die beiden Grenzfälle eines langen Stabmagnets ( $N = 0$ ) und eines dünnen Lamellenmagnets ( $N = 1$ ) fügen sich gleichfalls der Formel (36). Denn für  $N = 0$  wird  $\lambda = \frac{1}{\mu}$  und Gl. (36) wird zu Gl. (6); und für  $N = 1$  wird  $\lambda = 1$  und Gl. (36) zu Gl. (7).

Beim Einbringen des Magneten aus dem Vakuum in das Medium bei gleicher Feldstärke ändert sich das Drehmoment für  $N = 0$  nicht, während es sich für  $N = 1$  von  $H M_H$  in  $\mu H M_H$  ändert, also um den Betrag  $(\mu - 1) H M_H$  anwächst. Für einen Zwischenwert von  $N$  wächst es um einen Bruchteil dieses Betrages.

Beim Einbringen des Magneten aus dem Vakuum in das Medium bei gleicher Induktion ändert sich das Drehmoment für  $N = 1$  nicht, während es für  $N = 0$  sich von  $B M_B$  in  $\frac{B M_B}{\mu}$  ändert, also um den Betrag  $\frac{\mu - 1}{\mu} B M_B$  abnimmt.

Dementsprechend kann man Gl. (36) auf die Form bringen

$$D = [1 + \alpha (\mu - 1)] H M_H = \left(1 - \beta \frac{\mu - 1}{\mu}\right) B M_B \quad (37)$$

mit

$$\alpha = \frac{\mu_r N}{\mu_r N + \mu (1 - N)} \quad (38)$$

und

$$\alpha + \beta = 1. \quad (39)$$

Die Werte  $\alpha$  und  $\beta$  hängen nur von dem Entmagnetisierungsfaktor  $N$  und dem Verhältnis  $\mu_r/\mu$  ab, das praktisch mit  $\mu_r$  übereinstimmt, weil sich  $\mu$  bei den hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten nur sehr wenig von 1 unterscheidet.

\*) Das Drehmoment läßt sich auch auf die Form bringen

$$L = \oint [\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\omega} \mathfrak{B}_0] d\mathbf{f},$$

wo  $\boldsymbol{\omega}$  die durch Gl. (18) gegebene Dichte des Teils der freien Polarisationsladung ist, der von der permanenten Magnetisierung hervorgerufen wird, und  $\mathfrak{B}_0 = \mu_0 \mu \mathfrak{H}_0$  die Induktion, die in dem ungestörten Feld vor Einbringung des Magneten vorhanden war. Die Kraftwirkung ist also bei unseren Magneten so, als ob die freie Polstärke im Vakuum unter der Einwirkung der Induktion  $\mathfrak{B}_0$  stände. Der von dem  $\mathfrak{H}_0$ -Feld hervorgerufene Teil der Polarisationsladung kann bei der rotationsellipsoidischen Gestalt der Magnete kein Drehmoment bewirken.

In Abb. 3 ist nach Gl. (38)  $\alpha$  und damit auch  $\beta = 1 - \alpha$  in Abhängigkeit von  $N$  für verschiedene Werte  $\mu_r/\mu$  dargestellt. Die gezeichneten Kurven entsprechen

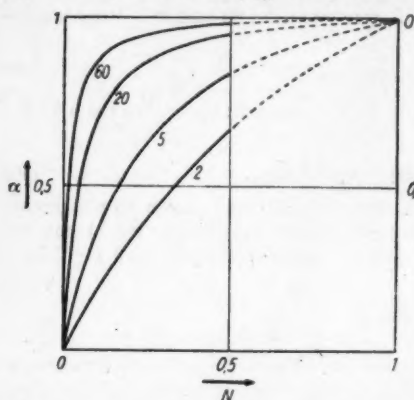


Abb. 3. Veranschaulichung des Einflusses, den Entmagnetisierungsfaktor  $N$  und reversible Permeabilität  $\mu_r$  auf die Änderung des Drehmomentes in permeablen Medien haben, wenn einmal  $H$  unverändert bleibt ( $\alpha$ ) und zweitens  $B$  unverändert bleibt ( $\beta$ ). Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Werte  $\mu_r/\mu$ . Der ausgezogene Teil der Kurven stellt den experimentell prüfbaren Bereich dar

vorkommenden Werten der reversiblen Permeabilität (von 2 bis 5 bei der Fe—Ni—Al-Legierung Oerstit bis über 60 bei Kohlenstoffstahl). Die Kurven sind Hyperbeln, die sämtlich durch die den Grenzfällen entsprechenden Punkte ( $N = 0, \alpha = 0$ ) und ( $N = 1, \alpha = 1$ ) hindurchgehen und deren Asymptoten den Koordinatenachsen parallel sind. Soweit die Kurven ausgezogen sind (von  $N = 0$  bis  $N = \frac{1}{2}$ ) entsprechen sie Fällen, die sich durch quer magnetisierte Rotationsellipsoide verwirklichen lassen, so daß ein ausgedehnter Bereich für experimentelle Prüfung zur Verfügung steht\*).

### Gegenseitige Kraftwirkung zweier Magnete in einem ausgedehnten permeablen Medium und Coulombsches Gesetz

Wir betrachten zwei von unseren rotationsellipsoidischen quer zur Figuren-achse gleichmäßig magnetisierten permanenten Magneten in einem ausgedehnten homogenen Medium ( $\mu$ ), entsprechend Abb. 4 in Gaußscher Hauptlage zuein-

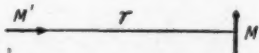


Abb. 4. Magnet  $M'$  wirkt auf  $M$  in erster,  $M$  auf  $M'$  in zweiter Hauptlage

ander liegend. Die beiden Magnete seien durch die Daten  $\mathfrak{M}_B, N, \mu_r$  und  $\mathfrak{M}'_B, N', \mu'_r$  charakterisiert und ihr Abstand  $r$  sei groß gegen ihre Längsabmessungen. Wir betrachten zunächst das von  $\mathfrak{M}'_B$  am Orte von  $\mathfrak{M}_B$  erzeugte Feld  $\mathfrak{H}$ . Im Vakuum entspricht  $\mathfrak{M}'_B$  die Magnetisierung (bei der wir wieder den Index  $B$  fortlassen)  $\mathfrak{S}'_1 = \frac{\mathfrak{M}'_B}{V'}$  und daher nach Gl. (11) die Permanenz

$$\mathfrak{S}'_0 = (\mu'_r N' + 1 - N') \frac{\mathfrak{M}'_B}{V'}.$$

\*) Anmerkung bei der Korrektur: Eine solche Prüfung kann z. B. in einfacher Weise mittels eines astatischen Nadelpaares aus zwei Nadeln von verschiedener Gestalt vorgenommen werden. Ist das System im Vakuum (oder Luft) völlig astatisch, so wird durch Eintauchen in eine stärker permeable Flüssigkeit die Astatie aufgehoben.

Befindet sich der Magnet im Medium  $\mu$ , so hat nach Gl. (18) die Polstärkeverteilung an der Magnetoberfläche die Flächendichte

$$\omega = \frac{(\mathfrak{S}'_0 n')}{R'} = \frac{\lambda' (\mathfrak{M}'_s n')}{V'}$$

mit

$$\lambda' = \frac{\mu'_r N' + 1 - N'}{\mu'_r N' + \mu (1 - N')} \quad (40)$$

Setzt man diesen Wert in die Potentialformel (12) ein, so ergibt sich

$$\psi = \frac{\lambda'}{4\pi V'} \oint \frac{(\mathfrak{M}'_s n')}{r} df'$$

und

$$\mathfrak{S} = -\text{grad } \psi.$$

In bekannter Weise<sup>10)</sup> läßt sich wegen der Konstanz von  $\mathfrak{M}'_B$  dies Potential umformen in

$$\psi = -\frac{\lambda'}{V'} (\mathfrak{M}'_B \nabla \varphi),$$

wo

$$\varphi = \frac{1}{4\pi} \int \frac{dv'}{r}$$

das gewöhnliche Massenpotential des homogenen Ellipsoides bezogen auf die Einheit der Massendichte ist.

Machen wir nun Gebrauch davon, daß  $r$  groß gegen die Längenabmessungen des Magnets sein soll, so kann man  $r$  bei der Integration als konstant ansehen und erhält  $\varphi = \frac{V'}{4\pi r}$ , also

$$\psi = -\frac{\lambda'}{4\pi} \left( \mathfrak{M}'_B \nabla \frac{1}{r} \right) = \frac{\lambda'}{4\pi} \left( \frac{\mathfrak{M}'_s \tau_0}{r^2} \right),$$

wo  $r$  jetzt den Abstand des Aufpunktes vom Mittelpunkt des Magnets  $\mathfrak{M}'_B$  und  $\tau_0$  den Einheitsvektor in Richtung  $r$  zum Aufpunkt hin bedeutet.

Da wir das Feld  $\mathfrak{S} = -\text{grad } \psi$  nur für die erste Hauptlage benutzen wollen, wo es ebenso wie  $\tau_0$  die Richtung von  $\mathfrak{M}'_B$  hat, können wir setzen

$$\mathfrak{S}_r = H = -\frac{\partial \psi}{\partial r} \text{ und } \psi = \frac{\lambda' M'_s}{4\pi r^2},$$

also

$$H = \frac{2\lambda' M'_s}{4\pi r^3}$$

und

$$B = \mu_0 \mu H = \frac{2\mu_0 \mu \lambda' M'_s}{4\pi r^3}.$$

<sup>10)</sup> Man erhält

$$\psi = \frac{\lambda'}{4\pi V'} \left( \mathfrak{M}'_s \cdot \oint \frac{n' df'}{r} \right) \text{ und } \oint \frac{n' df'}{r} = \int \nabla' \cdot \frac{dv'}{r} = - \int \nabla \cdot \frac{dv'}{r} = - \nabla \cdot \int \frac{dv'}{r}.$$

$\nabla'$  bezieht sich auf den Quellpunkt (Ort von  $dv'$ ),  $\nabla$  auf den Aufpunkt.

Dieses Feld übt auf den Magneten  $M_B$  nach Gl. (36) das Drehmoment aus

$$D = \lambda B M_B = \frac{2 \mu_0 \mu \lambda \lambda' M_B M'_B}{4 \pi r^3}, \quad (41)$$

wo  $\lambda$  durch Gl. (35) und  $\lambda'$  durch Gl. (40) gegeben ist.

Bei Einführung der auf  $H$  bezogenen Momente ( $M_H = \mu_0 M_B$ ) erhält man

$$D = \frac{2 \mu \lambda \lambda' M_H M'_H}{4 \pi \mu_0 r^3}. \quad (42)$$

Für  $N = 0$  (lange Stabmagnete) wird  $\lambda = \lambda' = \frac{1}{\mu}$ , also nach Gl. (42)

$$D = \frac{2 M_H M'_H}{4 \pi \mu_0 \mu r^3}. \quad (43)$$

Die Permeabilität steht im Nenner.

Für  $N = 1$  (magnetische Lamellen) wird  $\lambda = \lambda' = 1$ , also nach Gl. (41)

$$D = \frac{2 \mu_0 \mu M_B M'_B}{4 \pi r^3}. \quad (44)$$

Die Permeabilität steht im Zähler.

Führt man den Begriff der Polstärke  $P$  ein, indem man das Moment eines Dipols gleich dem Produkt aus Polstärke und Polabstand setzt, so kann man die Polstärke ebenfalls als  $P_B$  oder  $P_H$  definieren. Man erhält dann im Vakuum das Coulombsche Gesetz in der Form

$$K = \frac{P_B P'_B}{4 \pi \mu_0 r^2} \quad \text{oder} \quad K = \frac{\mu_0 P_B P'_B}{4 \pi r^2}.$$

Es geht aber nicht an, ein Gesetz für Polstärken in einem permeablen Medium aufzustellen. Während man bei den entsprechenden Gesetzen (41) bis (44) für ganze Magnete die Gestalt derselben berücksichtigen kann, müßte man bei Polstärketeilchen die Gestalt der Magnete berücksichtigen, die man aus ihnen zusammengesetzt denken will.

Damit fällt auch die ebenfalls aufgeworfene Frage fort, ob die Polstärke eines Magneten vom umgebenden Medium abhängig sei oder nicht.

Zwar kann man ganz analoge Formeln, wie sie hier für die vom magnetischen Feld auf permanente Magnete sowie von Magneten aufeinander in permeablen Medien ausgeübten Drehmomente entwickelt sind, auch für die vom elektrischen Feld auf permanent elektrisch polarisierte Körper, sogenannte Elektrete, sowie von Elektreten aufeinander in einem Dielektrikum ausgeübten Drehmomente aufstellen und hat trotzdem das Coulombsche Gesetz für Elektrizitätsmengen

im Dielektrikum  $K = \frac{QQ'}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon r^2}$ . Das liegt natürlich daran, daß es wahre

Elektrizität gibt, und das Gesetz gilt für punktförmige Elektrizitätsteilchen oder allenfalls für Ladungen auf kleinen Kugeln in einem ausgedehnten homogenen Medium. Sobald hingegen die Homogenität durch die Einbettung geladener Körper gestört ist, verliert das Gesetz seine Anwendbarkeit. Erst wenn man die elektrisch oder magnetisch polarisierten Körper modellmäßig durch kleine elektrische oder magnetische Dipole im Vakuum ersetzt, kann man wieder das Coulombsche Gesetz zugrunde legen, hat es dann aber nur mit dem Gesetz für punktförmige Ladungs- oder Polstärketeilchen im Vakuum zu tun.



### Vergleich der beiden Definitionen des magnetischen Momentes

Vergleicht man die Formeln (43) und (44) mit dem Ausdruck, der sich für das maximale Drehmoment ergibt, das ein Elementarstrom  $i' F'$  (ein die kleine Fläche  $F'$  umrandender Strom  $i'$ ) auf einen anderen Elementarstrom  $i F$  in dem Medium  $\mu$  aus erster Hauptlage ausübt:

$$D = \frac{2\mu_0 \mu i F i' F'}{4\pi r^3} \quad (45)$$

so erkennt man die Gleichartigkeit des Verhaltens von Elementarströmen und magnetischen Lamellen nicht nur im Vakuum, sondern auch in Innern eines permeablen Mediums. Je nach der Definition des Moments gilt die Äquivalenzbeziehung

$$M_B = i F \text{ oder } M_H = \mu_0 i F. \quad (46)$$

Das Fehlen einer Proportionalitätskonstante in der ersten Formulierung spricht für die Definition des magnetischen Momentes durch die Induktion, während im übrigen das Verhalten der Magnete in permeablen Medien keinen Anlaß gibt, eine der beiden Definitionen zu bevorzugen.

Ebenso wie für die obige Äquivalenzbeziehung ergibt sich auch für die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke bei den beiden Definitionen eine verschiedene Formulierung, nämlich

$$\mathfrak{I}_B = (\mu - 1) \mathfrak{H} \text{ und } \mathfrak{I}_H = \mu_0 (\mu - 1) \mathfrak{H}. \quad (47)$$

Während man bei der zweiten Formulierung zwischen absoluter und relativer Suszeptibilität unterscheiden muß, ist das nicht nötig, wenn man  $\mathfrak{I}_B$  benutzt.

### Kraftwirkung des Feldes auf deformierbare permeable Medien mit permanenter Magnetisierung und Begriff der magnetischen Feldstärke

Einen neuen Standpunkt für die Beurteilung der oben behandelten Fragen, der manches in anderem Lichte erscheinen läßt, gewinnt man, wenn man die allgemeinen Ausdrücke für die Kraftwirkung aufstellt, die vom Feld auf deformierbare permeable Medien mit permanenter Magnetisierung ausgeübt wird. Man kann diese Ausdrücke ebenso wie die durch Gl. (29) dargestellten Spannungen aus der Änderung der Feldenergie bei einer virtuellen Verrückung des Mediums herleiten. Sie fallen etwas verschieden aus je nach den Annahmen, die man über die Natur der permeablen Medien macht, stimmen aber in der Beziehung, die hier in Betracht kommt, überein.

Wir wollen ein Medium mit der reversiblen Permeabilität  $\mu_r$  und der Permanenz  $\mathfrak{I}_H$  voraussetzen und annehmen, daß die Elementarmagnete (Molekularströme) bei einer Verrückung des Mediums wohl die Translation und Drehung aber nicht die Verzerrung der Volumelemente mitmachen. Die Stromdichte sei  $\mathfrak{G}$ . Dann ergeben sich für Kraft und Drehmoment je Volumeinheit die Ausdrücke<sup>11)</sup>

$$\mathfrak{F} = -\frac{1}{2} \mu_0 \mathfrak{H}^2 \nabla \mu + [\mathfrak{G} \mu_0 \mu \mathfrak{H}] + (\mathfrak{I}_H \nabla) \mathfrak{H} \quad (48)$$

$$\mathfrak{I} = [\mathfrak{I}_H \mathfrak{H}]. \quad (49)$$

<sup>11)</sup> Die von  $i' F'$  erzeugte Feldstärke ist im homogenen Medium dieselbe wie im Vakuum, die Induktion  $B$  aber  $\mu$ mal so groß. Da die Wirkung auf  $i F$  proportional  $B$  ist, so steht  $\mu$  als Faktor im Zähler.

<sup>12)</sup> Die Herleitung findet man in des Verfassers Buch „Magnetische Felder und Kräfte“ (1939) § 88, einem Sonderneudruck aus Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus Bd. 4, wo freilich nicht die rationale Schreibweise benutzt ist.

Zunächst kann man mit Hilfe dieser Ausdrücke den Geltungsbereich der Formeln (36) für das vom Feld auf einen eingebetteten Magneten ausgeübte Drehmoment noch etwas ausdehnen, und zwar für den Fall, daß  $\mu = \mu_r$  ist, auf beliebige Rotationsellipsoide, die in einer Hauptachsenrichtung permanent magnetisiert sind. Es werden dann nämlich in dem Ausdruck (48) für  $\mathfrak{f}$  alle drei Glieder Null, das erste, weil  $\mu$  im ganzen Raume konstant ist, das zweite wegen Stromlosigkeit, das dritte, weil im Innern des Ellipsoides sich ein konstantes Feld  $\mathfrak{H}$  ausbildet und außerhalb  $\mathfrak{H}_0 = 0$  ist. Es bleibt also nur das reine Drehmoment nach Gl. (49). Berücksichtigt man dann noch, daß die Permanenz  $\mathfrak{H}_0$  nicht der Wert  $\mathfrak{H}$  ist, der sich infolge der Entmagnetisierung im Vakuum ausbildet, sondern daß nach Gl. (11)

$$\mathfrak{H}_0 = (\mu_r N + 1 - N) \mathfrak{H}$$

ist, so erhält man für den ganzen Magneten mit dem im Vakuum gemessenen Moment  $M_H = V |\mathfrak{H}|$  nach Gl. (49) das maximale Drehmoment

$$D = (\mu_r N + 1 - N) H M_H.$$

Das ist der gleiche Wert, der sich nach Gl. (35) und (3) für  $\mu = \mu_r$  ergibt. Aus Gl. (38) erhält man  $\alpha = N$ . Die zugehörige Kurve in Abb. 3 würde die gerade Linie sein, welche die beiden Grenzfällen entsprechenden Punkte verbindet. Für die experimentelle Prüfung scheidet diese Gerade allerdings aus, weil es keine Materialien gibt, mit denen sich  $\mu = \mu_r$  verwirklichen ließe.

In den Ausdrücken (48) und (49) ist nun besonders bemerkenswert, daß die Feldstärke  $\mathfrak{H}$  der Vektor ist, der die Kraftwirkung auf den permanenten Magnetismus beschreibt, und nicht die Induktion  $\mathfrak{B}$ , für die

$$\mathfrak{B} = \mu_0 \mu \mathfrak{H} + \mathfrak{H}_0$$

gilt. Wenn man zu den drei mechanischen Grundgrößen die Elektrizitätsmenge  $Q$  als vierte hinzufügt, so sind nach der fundamentalen Kraftformel

$$\mathfrak{E} = Q (\mathfrak{E} + [\mathbf{v} \mathfrak{B}])$$

$\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{B}$  definiert,  $\mathfrak{E}$  durch die Feldkraft auf die ruhende,  $\mathfrak{B}$  durch die Feldkraft auf die bewegte Elektrizitätsmenge. Man pflegt deshalb nicht ohne Grund  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{B}$  in Parallele zu stellen als diejenigen Vektoren, welche die Wirkung bestimmen, durch die das Vorhandensein eines Feldes sich überhaupt erst feststellen läßt. Man könnte sie „Wirkvektoren“ nennen.

Demgegenüber sind nach den Gleichungen

$$\text{div } \mathfrak{D} = \varrho \text{ und } \text{rot } \mathfrak{H} = \mathfrak{C}$$

in statischen und stationären Feldern  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{H}$  die Vektoren, durch welche sich am einfachsten die Verknüpfung des Feldes mit seinen Quellen beschreiben läßt, so daß man sie als „Quellvektoren“ bezeichnen könnte. Man hat daher oft bedauert, daß infolge der historischen Entwicklung  $\mathfrak{H}$  und nicht  $\mathfrak{B}$  als magnetische Feldstärke bezeichnet ist, weil  $\mathfrak{H}$  diesen Namen zu Unrecht trüge.

Die Ausdrücke (48) und (49) für die Kraftwirkung auf Substanzen mit permanentem Magnetismus lassen dies anders erscheinen. Das tritt noch deutlicher hervor, wenn man sie mit den entsprechenden Ausdrücken für die Kraftwirkung eines elektrischen Feldes auf Substanzen mit permanenter elektrischer Polarisierung vergleicht, wie sie die sogenannten Elektrete aufweisen.



Wir legen dabei ein elektrisches Feld zugrunde, das durch die Verteilung der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , der Ladungsdichte  $\varrho$  und der permanenten Polarisation  $\mathfrak{P}_0$  bestimmt ist. Es gilt dann

$$\text{rot } \mathfrak{E} = 0, \text{ also } \mathfrak{E} = -\nabla \varphi \quad (50)$$

und

$$\text{div } \mathfrak{D} = \varrho \text{ mit } \mathfrak{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathfrak{E} + \mathfrak{P}_0. \quad (51)$$

Wenn man die Abnahme der Feldenergie bei einer virtuellen Verrückung des Mediums gleich der von den ponderomotorischen Feldkräften geleisteten Arbeit setzt, erhält man unter einfachen Annahmen über die Natur des Dielektrikums für Kraft und Drehmoment je Volumeinheit die Ausdrücke<sup>12)</sup>

<sup>12)</sup> Da in den üblichen Herleitungen die permanente Elektrisierung nicht berücksichtigt wird, auf die es hier gerade ankommt, und da die Herleitung auch von der für die magnetischen Feldkräfte etwas verschieden ist, soll sie hier skizziert werden.

Die Feldenergie ist

$$E = \int \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon \mathfrak{E}^2 dv$$

also

$$\delta E = \int \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathfrak{E}^2 \delta \epsilon dv + \int \epsilon_0 \epsilon \mathfrak{E} \delta \mathfrak{E} dv.$$

$\delta \epsilon$  und  $\delta \mathfrak{E}$  sind durch die Verrückung  $\delta \mathfrak{s}$  auszudrücken. Zunächst erhält man aus Gl. (51)  $\delta \mathfrak{D} = \epsilon_0 \epsilon \delta \mathfrak{E} + \epsilon_0 \mathfrak{E} \delta \epsilon + \delta \mathfrak{P}_0$ , und daher

$$\delta E = - \int \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathfrak{E}^2 \delta \epsilon dv + \int \mathfrak{E} \delta \mathfrak{D} dv - \int \mathfrak{E} \delta \mathfrak{P}_0 dv = \delta_1 E + \delta_2 E + \delta_3 E.$$

Vernachlässigt man den Einfluß der Deformation auf  $\epsilon$ , so wird einfach

$$\delta \epsilon = - \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \delta x + \frac{\partial \epsilon}{\partial y} \delta y + \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \delta z \right) = - (\nabla \epsilon \delta \mathfrak{s}),$$

also

$$\delta_1 E = \int \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathfrak{E}^2 \nabla \epsilon \delta \mathfrak{s} dv.$$

Faßt man das Negative hiervon als Arbeit der ponderomotorischen Kräfte auf, so erhält man den ersten Kraftdichteanteil

$$I_1 = - \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathfrak{E}^2 \nabla \epsilon.$$

Das zweite Integral ( $\delta_2 E = \int \mathfrak{E} \delta \mathfrak{D} dv$ ) läßt sich in folgender Weise umformen. Wegen  $\nabla \cdot \mathfrak{D} = \varrho$  hat man

$$\delta \nabla \cdot \mathfrak{D} = \nabla \cdot \delta \mathfrak{D} = \delta \varrho.$$

Flächenladungen können als dünne Schichten mit Raumladung berücksichtigt werden. Unter der Annahme, daß die Ladung sich mit der Materie bewegt (Bewegung auf einem Leiter erfolgt ohne Arbeitsleistung), daß also die Abnahme der Ladung eines festen Volumelementes gleich der mit der Materie aus seiner Oberfläche strömenden Ladung ist, ergibt sich

$$\delta \varrho = - \frac{1}{dv} \oint \varrho \delta \mathfrak{s}_n d\mathfrak{s} = - \nabla \cdot (\varrho \delta \mathfrak{s})$$

und daher

$$\nabla \cdot (\delta \mathfrak{D} + \varrho \delta \mathfrak{s}) = 0.$$

Hiernach erhält man mit Benutzung von Gl. (50)

$$\nabla \varphi (\delta \mathfrak{D} + \varrho \delta \mathfrak{s}) = \nabla \varphi \cdot (\delta \mathfrak{D} + \varrho \delta \mathfrak{s}) = - \mathfrak{E} \cdot (\delta \mathfrak{D} + \varrho \delta \mathfrak{s}).$$

Multipliziert man mit  $dv$  und integriert über den ganzen Raum, so läßt sich das Integral der linken Seite in ein verschwindendes Flächenintegral umformen und man erhält

$$\delta_2 E = \int \mathfrak{E} \delta \mathfrak{D} dv = - \int \mathfrak{E} \varrho \delta \mathfrak{s} dv$$

und daraus den zweiten Kraftdichteanteil

$$I_2 = \mathfrak{E} \varrho.$$

In dem dritten Teil der Energieänderung  $\delta_3 E$  hat man unter der Annahme, daß die Dipole, welche die permanente Polarisation bewirken, bei der Verrückung wohl Trans-

$$\mathbf{I}_{e1} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \mathbf{E}^2 \nabla \varepsilon + \mathbf{E} \varrho + (\mathbf{P}_0 \nabla) \mathbf{E} \quad (52)$$

$$\mathbf{I}_{m1} = [\mathbf{P}_0 \mathbf{E}]. \quad (53)$$

Vergleicht man diese mit Gl. (48) und (49), so ist die Parallelität von  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{S}$  evident.

Diese Parallelität zeigt sich auch in den Ansätzen, die man für die Abhängigkeit der elektrischen und magnetischen Polarisation von der Feldstärke macht. Man setzt hier bekanntlich

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E}$$

$$\mathbf{M} = \mu_0 (\mu - 1) \mathbf{H}.$$

Sowohl die elektrische wie die magnetische Suszeptibilität wird durch das Verhältnis der Polarisierung zur Feldstärke definiert. Die Magnetisierung durch die Induktion  $\mathbf{B}$  erzeugt zu denken wäre ebenso abwegig, wie die elektrische Polarisierung durch die Verschiebung  $\mathbf{D}$  erzeugt zu denken.

Man kann sich das vielleicht in folgender Weise vorstellen. Vermehrt man die elektrische Polarisation durch Verstärkung der felderzeugenden Ladungen oder die Magnetisierung durch Verstärkung der felderzeugenden Ströme, so geht die Verstärkung der Polarisation so vor sich, daß neue, an den hinzugekommenen Ladungen ansetzende Verschiebungslinien bzw. neue geschlossene Induktionslinien gebildet werden. Für die Erzeugung der Polarisation kommt daher der Längsmittelwert der Feldintensität in Feldrichtung in Betracht. Stellt man sich das Medium modellmäßig vor als bestehend aus elektrischen Dipolen bzw. aus Molekularströmen, die unter der Feldeinwirkung geordnet werden, und elektrische

Fortsetzung der Fußnote 13 von S. 27:

Iation und Drehung aber nicht die Deformation der Volumelemente mitmachen (siehe Magnetische Felder und Kräfte, § 52a, Gl. (2))

$$\delta \mathbf{P}_0 = -(\nabla \delta s) \mathbf{P}_0 + [\delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{P}_0],$$

wo  $\delta \mathbf{u} = \frac{1}{2} \text{rot } \delta \mathbf{s}$  die Drehung bei der Verrückung  $\delta \mathbf{s}$  darstellt. Man erhält also

$$\delta_2 E = -\int \mathbf{E} \delta \mathbf{P}_0 dv = \int \mathbf{E} (\nabla \delta s) \mathbf{P}_0 dv - \int \mathbf{E} [\delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{P}_0] dv.$$

Nun ist

$$(\nabla \delta s) (\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}_0) = \mathbf{E} (\nabla \delta s) \cdot \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_0 (\delta s \nabla) \cdot \mathbf{E}$$

also

$$\int \mathbf{E} (\nabla \delta s) \cdot \mathbf{P}_0 dv = -\int \mathbf{P}_0 (\delta s \nabla) \cdot \mathbf{E} dv.$$

Weiter ist

$$\mathbf{P}_0 (\delta s \nabla) \cdot \mathbf{E} = \delta s (\mathbf{P}_0 \nabla) \cdot \mathbf{E},$$

wie man leicht sieht, wenn man rechnet (Unterstreichen bedeutet konstant gegenüber dem Differentialoperator):

$$[\mathbf{P}_0 \text{ rot } \mathbf{E}] = [\mathbf{P}_0 [\nabla \mathbf{E}]] = \nabla (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{E}) - (\mathbf{P}_0 \nabla) \cdot \mathbf{E}$$

also

$$\delta s [\mathbf{P}_0 \text{ rot } \mathbf{E}] = \mathbf{P}_0 (\delta s \nabla) \cdot \mathbf{E} - \delta s (\mathbf{P}_0 \nabla) \cdot \mathbf{E}$$

und  $\text{rot } \mathbf{E} = 0$ .

Es wird also

$$\delta_2 E = -\int \delta s \cdot (\mathbf{P}_0 \nabla) \cdot \mathbf{E} dv - \int \delta \mathbf{u} \cdot [\mathbf{P}_0 \mathbf{E}] dv.$$

Das Negative hiervon, als Arbeit der Feldkräfte aufgefaßt, liefert den dritten Kraftdichteanteil

$$\mathbf{I}_3 = (\mathbf{P}_0 \nabla) \cdot \mathbf{E}$$

und das Drehmoment je Volumeinheit

$$\mathbf{l} = [\mathbf{P}_0 \mathbf{E}].$$

Feldstärke und magnetische Induktion nach dem früher Gesagten als die Wirkvektoren im Vakuum, die in der Nähe der Dipole und Molekularströme örtlichen Schwankungen unterworfen sind, so ist  $\mathfrak{E}$  der Längsmittelwert der elektrischen Feldstärke und  $\mu_0 \mathfrak{H}$  der Längsmittelwert der magnetischen Induktion auf einem Linienstück, das mit den Molekularströmen nicht verkettet ist, oder — was auf dasselbe herauskommt — auf einem beliebigen Linienstück in Feldrichtung, wenn an der betreffenden Stelle die Molekularströme noch ungeordnet sind. Diese Mittelwerte  $\mathfrak{E}$  und  $\mu_0 \mathfrak{H}$  sind die Werte von elektrischer Feldstärke und Induktion, die in einem in Feldrichtung liegenden Kelvinschen Kanal vorhanden sind. Durch die üblichen Suszeptibilitätsbeziehungen werden also die Polarisierungen diesen Mittelwerten proportional gesetzt. Es kommt das schließlich darauf hinaus, daß in den Maxwell'schen Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathfrak{D} &= \rho, & \operatorname{div} \mathfrak{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}, & \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \mathfrak{G} + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} \end{aligned}$$

von den Vektoren  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  nur der Rotor, von  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{B}$  die Divergenz auftritt. Denn dadurch sind die Grenzbedingungen gegeben, durch welche die Werte in den Kelvinschen Höhlungen bestimmt werden.

Diese Betrachtungen lassen jedenfalls die Bezeichnung „magnetische Feldstärke“ für  $\mathfrak{H}$  nicht als so sinnwidrig erscheinen, wie das oft behauptet wird. Die Wirkung auf die Elementarteile im Innern magnetisierbarer und auch permanent magnetisierter Substanzen ist eben nicht  $\mathfrak{B}$ , sondern  $\mathfrak{H}$  proportional.

Wenn in den Ausdrücken für die Kraftdichte und in dem Suszeptibilitätsansatz  $\mathfrak{H}$  als wirkende Feldstärke auftritt, so darf man doch nicht daraus schließen, daß nun das magnetische Moment und damit die Magnetisierung durch die Feldstärke definiert werden müsse und die früher für die Definition durch  $\mathfrak{B}$  angeführten Gründe hinfällig würden. Denn im Innern eines Mediums haben wir es nicht mit einer rein elektromagnetischen Fundamentalwirkung zu tun, sondern die Natur des Mediums ist an dem Zustandekommen der Wirkung wesentlich beteiligt. Setzt man nach Gl. (3)  $\mathfrak{H} = \mu_0 \mathfrak{B}$  in Gl. (48) und (49) ein, so erhält man:

$$\mathfrak{f} = -\frac{1}{2} \mu_0 \mathfrak{H}^2 \nabla \mu + [\mathfrak{G} \mu_0 \mu \mathfrak{H}] + (\mathfrak{B}_0 \nabla) (\mu_0 \mathfrak{H}) \quad (54)$$

$$\mathfrak{I} = [\mathfrak{B}_0 \cdot \mu_0 \mathfrak{H}]. \quad (55)$$

Der auf  $\mathfrak{B}_0$  wirkende Vektor ist also  $\mu_0 \mathfrak{H}$ , d. i. eben der Längsmittelwert, der in einem in Feldrichtung liegenden Kelvinschen Kanal als Induktion vorhanden ist. Daß in den Kraftausdrücken  $\mathfrak{H}$  auftritt, ist also durchaus damit vereinbar, daß bei der Fundamentalwirkung  $\mathfrak{B}$  als Wirkvektor anzusehen ist.

### Ist die Magnetisierung eine Größe von der Art der Feldstärke oder der Induktion?

Es läßt sich noch ein weiterer Gesichtspunkt finden für die Beurteilung der Frage nach der Definition der Magnetisierung. Wenn man  $\mathfrak{B}$  zugrunde legt, so hat nach der Gleichung

$$\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H} + \mathfrak{B}_0 = \mu_0 (\mathfrak{H} + \mathfrak{B}_0) \quad (56)$$

die Magnetisierung die Dimension der Feldstärke und wird wie diese in  $\frac{\text{Amp}}{\text{m}}$  gemessen. Da könnte man wohl erwarten, daß sie ganz den Charakter einer Feldstärke hätte, daß also das Auftreten einer Magnetisierung ebenso wirkte, wie das Hinzukommen einer Feldstärke, d. h. abermals eine neue Magnetisierung induzierte. Es scheint zunächst mehr berechtigt, der Magnetisierung den Charakter der Induktion beizulegen. Denn beim Auftreten einer Magnetisierung zeigt sich genau wie bei jeder Vermehrung der Induktion eine elektrische Umlaufspannung. Wenn man in eine stromdurchflossene Spule einen Eisenkern schiebt, bringt man eine Magnetisierung hervor und damit eine Vermehrung der Induktion aber nicht der Feldstärke. Das scheint von den beiden Formulierungen der Gl. (56) für die erste zu sprechen, damit für die Annahme von  $\mathfrak{J}_H$ .

Bei genauerem Zusehen stellt sich die Sache aber doch anders dar. Wenn wir wieder für das permeable Medium das Molekularstrommodell annehmen, so haben wir es mit einem Vakuumfeld zu tun, in dem Molekularströme und außerdem die felderzeugenden Makroströme vorhanden sind. In diesem Feld unterliegt die durch Kraftwirkung auf Ströme oder durch Induktionswirkung definierte magnetische Induktion örtlichen Schwankungen in der Nähe der Molekularströme. Die meßbaren Wirkungen des Feldes hängen von zwei verschieden gebildeten Mittelwerten dieses Feldvektors ab. Die Induktionswirkung auf Makrokreise und ebenso die Kraftwirkung auf eingebettete Makroströme hängen von dem mit  $\mathfrak{B}$  bezeichneten „Quermittelwert“ auf einer senkrecht zum Feld liegenden Fläche ab, der gleich dem in einem Kelvinschen Querschlitze gemessenen Wert ist. Die magnetisierende Wirkung dagegen hängt von dem „Längsmittelwert“ ab, der auf einer in Feldrichtung verlaufenden und mit geordneten Molekularströmen nicht verketteten Linie gebildet wird, und der gleich dem in einem Kelvinschen Längskanal vorhandenen Werte ist und mit  $\mu_0 \mathfrak{H}$  bezeichnet wird.

Wenn man nun eine Magnetisierung erzeugt, wobei wir der Einfachheit halber von Streuung absehen, also etwa das Innere einer Ringspule betrachten wollen, so werden Molekularströme geordnet, die dann ein Zusatzfeld erzeugen, das den Quermittelwert und damit  $\mathfrak{B}$  vergrößert, aber zu dem Längsmittelwert  $\mu_0 \mathfrak{H}$  auf einer mit geordneten Molekularströmen nicht verketteten Linie nichts beiträgt, also  $\mathfrak{H}$  unverändert läßt.

Wenn man nun aber dem Feld der Makroströme eine Feldstärke  $\mathfrak{H}$  zuordnet, die aus der Stromverteilung durch Rechnung gefunden wird, und aus dieser durch Multiplikation mit  $\mu_0$  den Anteil der Induktion  $\mathfrak{B}$  bildet, der von diesem Feld der Makroströme herrührt, wie das in Gl. (56) zum Ausdruck kommt, so ist es durchaus berechtigt und angemessen, mit dem Zusatzfeld der Molekularströme ebenso zu verfahren und dessen Anteil an  $\mathfrak{B}$  durch den der Feldstärke  $\mathfrak{H}$  koordinierten und ebenfalls mit  $\mu_0$  zu multiplizierenden Vektor  $\mathfrak{J}_B$  anzugeben, in Gl. (56) also die zweite Formulierung zu wählen.

Es geht also auch aus diesen Betrachtungen kein Einwand, sondern eher eine Bekräftigung hervor für die von Wallot, Sommerfeld und anderen erhobene Forderung, die Magnetisierung durch das Verhältnis des Drehmomentes zur Induktion und nicht zur Feldstärke zu definieren, obschon ein wirklich zwingender Grund, sich für die eine oder andere Wahl zu entscheiden, nicht vorliegt.

Braunschweig, Gliesmarode a. d. Wabe 20

(Bei der Redaktion eingegangen am 22. April 1944.)

# *Londons Theorie für nicht-kubische Supraleiter.*

Von M. v. Laue

(Mit 1 Abbildung)

## Inhaltsübersicht

Die Supraleitungskonstante  $\lambda$  der Londonschen Theorie galt bisher stets als ein Skalar. Hier wird gezeigt, daß sie sich als Tensor auffassen läßt, ohne daß die wesentlichen Leistungen dieser Theorie verloren gehen.

## Einleitung

Von den 23 reinen Metallen und Metallmodifikationen, an denen bisher die Supraleitung nachgewiesen ist, kristallisieren 11 kubisch (nämlich Al, Ti, Va, Zr, Nb, La, Ta, Tl, Pb, Th und U) 8 hexagonal (nämlich Ti, Zn, Zr, Cd, La, Hf, Re, Tl), 2 tetragonal (In, Sn), je eines trigonal (Hg) und rhombisch (Ga). Trotz der erheblichen Zahl nicht-kubischer Kristalle in dieser Liste, hatte die Theorie bisher mangels geeigneter Messungen keinen Anlaß, die nur für kubische Kristalle verbürgte Annahme eines skalaren  $\lambda$  zu verallgemeinern. Dies hat sich aber geändert, seit Herr D. Shoenberg aus Cambridge am 6. 9. 1947 auf der Herbsttagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der Britischen Zone über neue experimentelle Bestimmungen der Eindringtiefe vortrug<sup>1)</sup>. Er schloß nämlich aus den Unterschieden, welche verschiedene Methoden für die Eindringtiefe am Quecksilber liefern, daß diese von der kristallographischen Richtung der Oberfläche abhängen. Da in der bisherigen Theorie die Eindringtiefe des Magnetfeldes mit der Konstanten  $\lambda$  eindeutig verknüpft ist — sie ist nämlich gleich  $c \cdot \sqrt{\lambda}$  —, so muß man danach statt dieses Skalars einen Tensor einzuführen suchen<sup>2)</sup>, den wir aus einem in Abschnitt IV hervortretenden Grunde als einen symmetrischen Tensor wählen. Wir fassen daher in den Londonschen Grundgleichungen

$$\frac{\partial (\lambda \mathcal{J}^i)}{\partial t} = \mathcal{E}, \text{ rot } (\lambda \mathcal{J}^i) = -\frac{1}{c} \mathcal{H} \quad (1)$$

das Produkt  $(\lambda \mathcal{J}^i)$  als einen Vektor mit den Komponenten

$$(\lambda \mathcal{J}^i)_i = \sum_{k=1}^3 \lambda_{ik} \mathcal{J}_k^i \quad (2)$$

auf. Damit die Energiedichte des Suprastromes, welche, wie sogleich zu zeigen ist,

<sup>1)</sup> Siehe auch D. Shoenberg, Nature 160, 747 (1948).

<sup>2)</sup> Ein Hinweis auf ein tensorielles  $\lambda$  findet sich auch bei V. L. Ginsburg, Journ. of physics 8, 148 (1944).

$\frac{1}{2} \sum_{ik} \lambda_{ik} \mathfrak{Z}_i^1 \cdot \mathfrak{Z}_k^1$  beträgt, stets positiv ausfällt, setzen wir noch voraus, daß alle

$\lambda_{ii}$ , alle Unterdeterminanten der Form

$$\begin{vmatrix} \lambda_{ii} & \lambda_{ik} \\ \lambda_{ki} & \lambda_{kk} \end{vmatrix}$$

und die Determinante aller  $\lambda_{ik}$  positiv sind. Wir wollen zeigen, daß diese Änderung die wesentlichen Leistungen der bisherigen Theorie, nämlich die Erklärung für die Dauerströme, den Meissner-Effekt und vor allem für die Aufhebung der elektromagnetischen Kräfte durch die Londonschen Spannungen, nicht grundlegend beeinflusst. Gewisse Modifikationen werden sich allerdings als notwendig herausstellen.

Während wir im allgemeinen ein beliebiges rechtwinkliges Koordinatensystem  $x_i$  (ein Rechts-System) benutzen, bevorzugen wir gelegentlich das nach den Hauptachsen des Tensors  $\lambda$  orientierte System  $X_i$ ; in ihm hat der Tensor die Komponenten  $\lambda_{ii} = A_i$ , während die Komponenten mit zwei verschiedenen Indizes Null sind. Die  $A_i$  sind die Hauptwerte des Tensors  $\lambda$ .

Wie für jeden Tensor zweiten Grades fallen auch für den Tensor  $\lambda$  die Hauptachsen bei einem rhombischen Kristall mit dessen kristallographischen Achsen zusammen; beim hexagonalen, tetragonalen oder trigonalen aber fällt eine der Hauptachsen des Tensors (wir nennen sie  $X_3$ ) in die kristallographische Hauptachse, während die beiden anderen gleichwertig sind und daher in der zu  $X_3$  senkrechten Ebene beliebig gewählt werden können.

### I. Das Energieprinzip

Die Maxwell'schen Gleichungen<sup>2)</sup>

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \left( \mathfrak{Z}^0 + \mathfrak{Z}^1 + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} \right), \quad \text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}$$

multipliziert man skalar mit  $\mathfrak{E}$  und  $(-\mathfrak{H})$  und addiert. Nach einer bekannten Vektor-Rechnungsregel findet man dann:

$$-c \operatorname{div} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] = \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{E}^2}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathfrak{H}^2}{\partial t} + (\mathfrak{E} \mathfrak{Z}^0) + (\mathfrak{E} \mathfrak{Z}^1).$$

Nach dem Ohmschen Gesetz  $\mathfrak{Z}_i^1 = \sum_k \sigma_{ik} \mathfrak{E}_k$  ist der dritte Summand rechts gleich

$\sum_{ik} \sigma_{ik} \mathfrak{E}_i \mathfrak{E}_k$ , nach (1) ist der vierte gleich  $\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{ik} \lambda_{ik} \mathfrak{Z}_i^1 \mathfrak{Z}_k^1$ . So folgt<sup>4)</sup>:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2 + \sum_{ik} \lambda_{ik} \mathfrak{Z}_i^1 \mathfrak{Z}_k^1 \right\} + \sum_{ik} \sigma_{ik} \mathfrak{E}_i \mathfrak{E}_k + c \operatorname{div} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] = 0.$$

Neu ist hier nur der schon angekündigte Ausdruck für die Dichte der freien Energie des Suprastroms:  $\frac{1}{2} \sum_{ik} \lambda_{ik} \mathfrak{Z}_i^1 \mathfrak{Z}_k^1$ .

<sup>2)</sup> In allen Bezeichnungen schließen wir uns an die Broschüre „Theorie der Supraleitung“ an, die der Verfasser 1947 bei Springer erscheinen ließ. Wir zitieren sie in den folgenden Anmerkungen als „S“. Insbesondere bedeuten  $\mathfrak{E}$  die elektrische Feldstärke;  $\mathfrak{H}$  die magnetische Feldstärke;  $\mathfrak{Z}^1$  die Stromdichte des Suprastroms;  $\mathfrak{Z}^0$  die Stromdichte des Ohmschen Stroms;  $\rho^1, \rho^0$  die zu  $\mathfrak{Z}^1$  und  $\mathfrak{Z}^0$  gehörenden Ladungsdichten;  $\sigma$  die Leitfähigkeit, hier ein Tensor. Wir benutzen das Lorentzsche Maßsystem.

<sup>4)</sup> Vgl. S. § 5, insbesondere Gleichung (5,2).



## II. Dauerströme

Bei der Theorie der Dauerströme<sup>1)</sup> bleibt eigentlich alles unverändert. Aus der Beziehung  $\mathfrak{S} = \text{rot } \mathfrak{A}$  zwischen magnetischer Feldstärke und Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  und aus (1) folgt:

$$\text{rot } \{c (\lambda \mathfrak{J}^1) + \mathfrak{A}\} = 0.$$

Danach gibt es einen Skalar  $\Psi$  derart, daß

$$c (\lambda \mathfrak{J}^1) + \mathfrak{A} = \text{grad } \Psi \quad (3)$$

ist. Dieses  $\Psi$  ist aber nur für das Innere des Supraleiters definiert. Bildet dieser einen Ring, so hat also für jede die Bohrung umschließende Kurve und die von ihr umrandete Fläche die Summe aus dem Linienintegral  $c \int (\lambda \mathfrak{J}^1)_s ds$  und dem Flächenintegral  $\int \mathfrak{S}_n d\sigma = \int \mathfrak{A}_s ds$ ,

$$c \int (\lambda \mathfrak{J}^1)_s ds + \int \mathfrak{S}_n d\sigma = \int \text{grad}_s \Psi ds = S \quad (4)$$

denselben, im allgemeinen von Null verschiedenen Betrag  $S$ . Da ferner bei Einführung des skalaren Potentials  $\Phi$  die elektrische Feldstärke

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \text{grad } \Phi$$

wird, folgt aus (3) durch Differentiation nach  $t$  in Hinblick auf (1):

$$\text{grad } \Phi = \frac{\partial}{\partial t} \text{grad } \Psi,$$

und weiter durch Integration über eine der genannten Kurven, da  $\Phi$  im ganzen Raume definiert und somit eindeutig ist:

$$\frac{d}{dt} \int \text{grad}_s \Psi ds = \frac{dS}{dt} = 0. \quad (5)$$

In (4) und (5) haben wir aber die beiden Londonschen Gleichungen vor uns, welche die Aussagen über Dauerströme vollständig enthalten.

## III. Meissner-Effekt

Etwas tiefer greifen schon die Änderungen bei der Herleitung des Meissner-Effektes; wir beschränken uns zunächst auf den einfachsten Fall, daß der Supraleiter den Halbraum  $x_3 > 0$  erfüllt<sup>2)</sup> und an seiner Oberfläche, der Ebene  $x_3 = 0$ , ein statisches, homogenes Magnetfeld der Stärke  $H_0$  herrscht. In dessen Richtung legen wir die  $x_1$ -Richtung. So bekommen wir als Grenzbedingungen für  $x_3 = 0$

$$\mathfrak{S}_1 = 0, \quad \mathfrak{S}_2 = H_0, \quad (6)$$

während für über alle Grenzen wachsendes  $x_3$  alle Feldvektoren asymptotisch abklingen sollen. Wegen  $\text{div } \mathfrak{S} = 0$  verschwindet  $\mathfrak{S}_3$  überall.

<sup>1)</sup> Vgl. S. § 12, Gleichung (12.11) und (12.12); letztere enthält einen Druckfehler.

<sup>2)</sup> Vgl. S. § 7, insbesondere Gl. (7.4) und (7.5).



Die Maxwell'sche Gleichung  $\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \mathfrak{I}^i$  und die Londonsche (siehe (1))  $c \text{ rot } (\lambda \mathfrak{I}^i) = -\mathfrak{H}$  vereinfachen sich hier zu den folgenden:

$$\mathfrak{I}_1^i = -c \frac{\partial \mathfrak{H}_2}{\partial x_3}, \quad \mathfrak{I}_2^i = c \frac{\partial \mathfrak{H}_1}{\partial x_3} \quad (7)$$

$$\mathfrak{H}_1 = c \left( \lambda_{11} \frac{\partial \mathfrak{I}_1^i}{\partial x_3} + \lambda_{12} \frac{\partial \mathfrak{I}_2^i}{\partial x_3} \right), \quad \mathfrak{H}_2 = -c \left( \lambda_{11} \frac{\partial \mathfrak{I}_2^i}{\partial x_3} + \lambda_{12} \frac{\partial \mathfrak{I}_1^i}{\partial x_3} \right), \quad (8)$$

Elimination von  $\mathfrak{I}^i$  führt auf die Differentialgleichungen:

$$\lambda_{12} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}_1}{\partial x_3^2} - \lambda_{11} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}_2}{\partial x_3^2} - \frac{1}{c^2} \mathfrak{H}_1 = 0 \quad (9)$$

$$- \lambda_{12} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}_1}{\partial x_3^2} + \lambda_{11} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}_2}{\partial x_3^2} - \frac{1}{c^2} \mathfrak{H}_2 = 0, \quad (10)$$

welche hier die bei skalarem  $\lambda$  geltende Gleichung  $\Delta \mathfrak{H} - \frac{1}{c^2 \lambda} \mathfrak{H} = 0$  ersetzen.

Durch Drehung des Achsenkreuzes um die  $x_3$ -Achse läßt sich nun statt  $x_1$  und  $x_2$  ein dagegen um den Winkel  $\varphi$  gedrehtes Achsenkreuz  $X'_1$  und  $X'_2$  so einführen, daß in ihm  $\lambda'_{12}$  verschwindet (Abb. 1). Bezeichnen wir das darauf bezogene  $\lambda'_{11}$  und  $\lambda'_{22}$  mit  $\Lambda'_1$  und  $\Lambda'_2$ , so folgen aus (10) und (7) unmittelbar zwei Lösungen der Form

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}'_1 &= H'_{01} e^{-\beta'_1 x_3}, & \mathfrak{H}'_2 &= 0 \\ \mathfrak{I}'_1 &= 0 & \mathfrak{I}'_2 &= -\frac{H'_{01}}{\sqrt{\Lambda'_2}} e^{-\beta'_1 x_3}; \quad \beta'^2_2 = \frac{1}{c^2 \Lambda'_2} \end{aligned} \quad (11)$$

und

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}'_1 &= 0 & \mathfrak{H}'_2 &= H'_{02} e^{-\beta'_1 x_3}; \\ \mathfrak{I}'_1 &= \frac{H'_{02}}{\sqrt{\Lambda'_1}} e^{-\beta'_1 x_3}, & \mathfrak{I}'_2 &= 0; \quad \beta'^2_1 = \frac{1}{c^2 \Lambda'_1}. \end{aligned} \quad (12)$$

Dabei sind die Konstanten  $H'_{01}$  und  $H'_{02}$  magnetische Feldstärken im Außenraum, die in den Richtungen  $X'_1$  bzw.  $X'_2$  liegen. Liegt stattdessen diese magnetische Feldstärke in der Richtung  $x_2$ , so ist  $H'_{02} = H_0 \cos \varphi$ ,  $H'_{01} = -H_0 \sin \varphi$  zu setzen und die in (11) und (12) stehenden Vektorkomponenten  $\mathfrak{H}'_i$  usw. sind auf das Achsenkreuz  $x_1, x_2$  umzurechnen. Dies ergibt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_1 &= H_0 \{ e^{-\beta'_1 x_3} - e^{-\beta'_2 x_3} \} \cos \varphi \sin \varphi \\ \mathfrak{H}_2 &= H_0 \{ e^{-\beta'_1 x_3} \cos^2 \varphi + e^{-\beta'_2 x_3} \sin^2 \varphi \} \\ \mathfrak{I}_1^i &= H_0 \left\{ \frac{e^{-\beta'_1 x_3}}{\sqrt{\Lambda'_1}} \cos^2 \varphi + \frac{e^{-\beta'_2 x_3}}{\sqrt{\Lambda'_2}} \sin^2 \varphi \right\} \\ \mathfrak{I}_2^i &= -H_0 \left\{ \frac{e^{-\beta'_1 x_3}}{\sqrt{\Lambda'_1}} - \frac{e^{-\beta'_2 x_3}}{\sqrt{\Lambda'_2}} \right\} \cos \varphi \sin \varphi. \end{aligned} \quad (13)$$

In der Tat ist dann die Grenzbedingung (6) erfüllt.

Danach gibt es auch bei unserer Verallgemeinerung eine Schutzschicht, in welcher das Feld abklingt; darunter liegt feldfreier Bereich. Aber im Gegensatz zum Fall des skalaren  $\lambda$  erfolgt dieses Abklingen nicht nach einer Exponentialfunktion. Auch hat die Feldstärke in der Schutzschicht nicht überall dieselbe Richtung wie im Außenraum, und die Stromdichte steht nicht überall senkrecht zu dieser Richtung. Alle diese Abweichungen verschwinden, wenn entweder  $A'_1 = A'_2$  ist, also auch  $\beta'_1 = \beta'_2$ , oder wenn  $\varphi = 0$  oder  $\varphi = \pi/2$  ist, d. h. wenn das äußere Magnetfeld in die Richtung  $X'_2$  oder  $X'_1$  fällt; dann kommen wir wieder auf die in (11) und (12) gegebenen Lösungen zurück.

Unter allen Umständen bleibt richtig, daß der gesamte Flächenstrom  $\int_0^{\infty} \mathfrak{J}^i dx_3$  senkrecht zu  $H_0$  steht und nur durch  $H_0$  bestimmt ist. Denn es folgt aus (13)

$$\int_0^{\infty} \mathfrak{J}_1^i dx_3 = c H_0, \quad \int_0^{\infty} \mathfrak{J}_2^i dx_3 = 0. \quad (14)$$

Dies läßt sich freilich auch unmittelbar aus den Maxwellschen Gleichungen schließen.

Nach den Voraussetzungen über den Tensor  $\lambda$  sind die „relativen Hauptwerte“  $A'_1$  und  $A'_2$  stets positiv, daher die Abklingungskonstanten  $\beta'_1$  und  $\beta'_2$  reell; wir nehmen sie wegen der Grenzbedingung für  $x_3 = \infty$  als positiv an. Sie sind durch die Lage der Oberfläche  $x_3 = 0$  zu den Hauptachsen des Tensors  $\lambda$  eindeutig bestimmt.

Von anderen streng lösbaren, den Meissner-Effekt nachweisenden Problemen führen wir hier an:

1. In ein homogenes Magnetfeld  $H_0$  bringen wir eine Kugel aus einem hexagonalen, trigonalen oder tetragonalen Kristall so, daß die kristallographische Hauptachse  $X_3$  in die Feldrichtung zu liegen kommt. Die Strömung in der Schutzschicht fließt dann überall senkrecht zur Hauptachse, in die Gleichungen gehen nur die Komponenten  $\mathfrak{J}_1^i$  und  $\mathfrak{J}_2^i$  ein, beide, da  $\lambda_{12} = 0$  ist, behaftet mit demselben Faktor  $\lambda_{11} = A_1$ . Folglich läßt sich die bekannte strenge Lösung für skalares  $\lambda$  ohne weiteres übertragen; man hat für  $\lambda$  nur  $A_1$  zu schreiben. Ein Versuch dieser Art kann also zur Messung von  $A_1$  dienen. Das magnetische Moment der Kugel wird um den Faktor

$$1 - \frac{3c}{R} \sqrt{A_1}$$

kleiner, als wenn das Feld überhaupt nicht eindringen könnte<sup>7)</sup>, sofern der Radius  $R$  groß gegen die Eindringtiefe ist.

2. Genau dasselbe gilt, wenn ein Kreiszylinder vom Radius  $R$  aus einem solchen Kristall der Hauptachse parallel geschnitten und in ein homogenes longitudinales Magnetfeld gebracht ist. Bezeichnet  $r$  den Abstand von der Zylinder-Achse,  $I_0(z)$  die Besselsche Funktion nullter Ordnung und setzt man

$$\beta_1 = \frac{1}{c \sqrt{A_1}},$$

<sup>7)</sup> Vgl. S. § 11, insbesondere die Gleichungen (11.5), (11.8) und (11.10). Den angegebenen Faktor erhält man durch Näherungsrechnung aus (11.10) für die dortige Größe  $a$ .

so ist die Feldverteilung im Inneren dargestellt durch die Gleichung<sup>8)</sup>

$$\mathfrak{H}_3 = H_0 \frac{I_0(i\beta_1 r)}{I_0(i\beta_1 R)}. \quad (15)$$

3. Derselbe Zylinder werde in seiner Längsrichtung von einem Strom der Stärke  $J$  durchflossen. In diesem Fall tritt nur die Stromkomponente  $\mathfrak{J}_2^i$  auf, und zwar multipliziert mit  $\Lambda_3$ . Indem wir in die für ein skalares  $\lambda$  geltende Lösung statt  $\lambda$  den Hauptwert  $\Lambda_3$  schreiben, erhalten wir für die Stromverteilung:

$$\mathfrak{J}_2^i = \frac{\beta_3 J}{2\pi R} \frac{i I_0(i\beta_3 r)}{I_1(i\beta_3 R)}. \quad (16)$$

$I_1(z)$  ist die Besselsche Funktion erster Ordnung<sup>9)</sup>.

4. Ein Zylinder aus einem dreiaxigen Kristall, bei welchem eine kristallographische Achse zugleich Zylinderachse ist, liege im transversalen Magnetfeld der Stärke  $H_0$ . Auch dann fließt der Strom nur in Richtung  $X_3$  und  $\mathfrak{J}_2^i$  tritt mit dem Faktor  $\Lambda_3$  versehen auf, obwohl  $\mathfrak{J}_2^i$  jetzt nicht nur von  $r$  abhängt, sondern auch von dem in einer Ebene senkrecht zur Achse von der Feldrichtung aus gemessenen Polarwinkel  $\theta$ . Es ist

$$\mathfrak{J}_2^i = \frac{2 H_0}{\sqrt{\Lambda_3}} \frac{i I_1(i\beta_3 r)}{I_0(i\beta_3 R)} \sin \theta. \quad (17)$$

Das magnetische Moment pro Längeneinheit wird bei großem Radius um den Faktor

$$1 - \frac{2c}{R} \sqrt{\Lambda_3}$$

verkleinert<sup>10)</sup>. Wenn man diese Verkleinerung bestimmen kann, hat man hiermit ein Verfahren zur Messung aller drei Hauptwerte  $\Lambda_a$ .

#### IV. Impulssatz und Londonsche Spannungen

Die Molekulartheorie der Supraleitung verlangt in Hinblick auf die ungestörte Bewegung der Stromträger im Dauerstrom, daß diese im homogenen Supraleiter weder von den Atomen der Materie Kräfte erfahren, noch — wegen der Gleichheit von actio und reactio — auf diese ausüben. Nur an der Oberfläche findet Wechselwirkung zwischen beiden statt; denn die Stromträger können ja den Supraleiter nicht verlassen. Die Kräfte, welche ein stationäres magnetisches Feld auf den Supraleiter ausüben, müssen ausschließlich an der Begrenzung wirken. Die Theorie muß daher einen Mechanismus ausfindig machen, welcher die Volumenkräfte des Feldes aufhebt und sie auf die Grenzfläche überträgt. Dies gelingt für ein skalares  $\lambda$  durch Einführung der Londonschen Spannungen, welche in der Tat die Volumenkräfte des Feldes im stationären Fall (nur auf den findet diese Betrachtung Anwendung) genau kompensieren. Wir müssen diesen Zug in unsere erweiterte Theorie

<sup>8)</sup> Vgl. S. § 10, Formel (10.1).

<sup>9)</sup> Vgl. S. § 8, insbesondere Gleichung (8.9).

<sup>10)</sup> Vgl. S. § 10c, insbesondere Gleichung (10.15); der angegebene Faktor ergibt sich als Näherung aus der dortigen Gleichung für  $a$ .

zu übertragen suchen; darin sehen wir erst die Entscheidung, ob sie physikalisch sinnvoll ist<sup>11)</sup>.

Zur Vorbereitung definieren wir aus zwei beliebigen Vektoren  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{B}$  einen unsymmetrischen Tensor

$$\Theta_{ik}(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \mathfrak{A}_k \mathfrak{B}_i - \frac{1}{2} \delta_{ik} \cdot \sum_n \mathfrak{A}_n \mathfrak{B}_n, \quad (18)$$

oder ausführlicher geschrieben

$$\Theta_{11}(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \frac{1}{2} (\mathfrak{A}_1 \mathfrak{B}_1 - \mathfrak{A}_2 \mathfrak{B}_2 - \mathfrak{A}_3 \mathfrak{B}_3) \quad (19)$$

$$\Theta_{22}(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \mathfrak{A}_3 \mathfrak{B}_2, \quad \Theta_{32}(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \mathfrak{A}_2 \mathfrak{B}_3.$$

usw. Wir bilden an ihm die Divergenz, d. h. den Vektor, dessen  $x_1$ -Komponente die Form hat:

$$\text{Div}_1 \Theta = \frac{\partial \Theta_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \Theta_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \Theta_{13}}{\partial x_3}. \quad (20)$$

Die Durchrechnung ergibt die Identität:

$$\text{Div}_1 \Theta(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \mathfrak{B}_1 \text{div } \mathfrak{A} - [\mathfrak{A}, \text{rot } \mathfrak{B}]_1 + \frac{1}{2} \left\{ \sum_n \mathfrak{A}_n \frac{\partial \mathfrak{B}_n}{\partial x_1} - \sum_n \mathfrak{B}_n \frac{\partial \mathfrak{A}_n}{\partial x_1} \right\} \quad (21)$$

Setzt man nun  $\mathfrak{A} = \mathfrak{Z}^i$ ,  $\mathfrak{B} = (\lambda \mathfrak{Z}^i)$ , so heben sich die beiden Summen wegen der Symmetrie  $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$  gegenseitig fort, sofern die  $\lambda_{ik}$  von den  $x_a$  unabhängig sind. Im anderen Fall bleibt aber übrig

$$\frac{1}{2} \sum_{ik} \mathfrak{Z}^i \mathfrak{Z}^k \frac{\partial \lambda_{ik}}{\partial x_1}.$$

Es folgt somit die Vektor-Gleichung:

$$\text{Div } \Theta(\mathfrak{Z}^i, (\lambda \mathfrak{Z}^i)) = (\lambda \mathfrak{Z}^i) \text{div } \mathfrak{Z}^i - [\mathfrak{Z}^i, \text{rot } (\lambda \mathfrak{Z}^i)] + \frac{1}{2} \sum_{ik} \mathfrak{Z}^i \mathfrak{Z}^k \text{grad } \lambda_{ik}. \quad (22)$$

Jetzt machen wir von der Kontinuitätsgleichung

$$\text{div } \mathfrak{Z}^i + \frac{\partial \varrho^i}{\partial t} = 0 \quad (23)$$

und der zweiten der Londonschen Grundgleichungen (1) Gebrauch; wir finden:

$$-\text{Div } \Theta(\mathfrak{Z}^i, (\lambda \mathfrak{Z}^i)) = (\lambda \mathfrak{Z}^i) \frac{\partial \varrho^i}{\partial t} - \frac{1}{c} [\mathfrak{Z}^i \mathfrak{H}] - \frac{1}{2} \sum_{ik} \mathfrak{Z}^i \mathfrak{Z}^k \text{grad } \lambda_{ik}. \quad (24)$$

Andererseits sind nach der Definition (18) die Tensoren  $T(\mathfrak{E}) = -\Theta(\mathfrak{E}, \mathfrak{E})$  und  $T(\mathfrak{H}) = -\Theta(\mathfrak{H}, \mathfrak{H})$  die symmetrischen Tensoren der Maxwell'schen Spannungen; aus den Maxwell'schen Gleichungen folgt bekanntlich die Gleichung

$$-\text{Div } (T(\mathfrak{E}) + T(\mathfrak{H})) = (\varrho^0 + \varrho^i) \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [(\mathfrak{Z}^0 + \mathfrak{Z}^i), \mathfrak{H}] + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}], \quad (25)$$

<sup>11)</sup> Vgl. S. § 13.

die sich von ihrer gewöhnlichen Form hier nur dadurch unterscheidet, daß wir die Dichte in die Summanden  $\varrho^0$  (Dichte der Ohmschen Elektronen, einschließlich der von den Atomresten herrührenden Dichte) und  $\varrho^1$  (Dichte der Supraleitungselektronen) und den Strom entsprechend in  $\mathfrak{J}^0 + \mathfrak{J}^1$  zerlegt haben. Aus der Addition von (24) und (25) folgt unter Berücksichtigung der aus (1) hervorgehenden Beziehung

$$(\lambda \mathfrak{J}^1) \frac{\partial \varrho^1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\varrho^1 (\lambda \mathfrak{J}^1)) - \varrho^1 \frac{\partial (\lambda \mathfrak{J}^1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\varrho^1 (\lambda \mathfrak{J}^1)) - \varrho^1 \mathfrak{E}$$

die den Impulssatz der erweiterten Londonschen Theorie formulierende Gleichung:

$$\begin{aligned} & -\text{Div} \{T(\mathfrak{E}) + T(\mathfrak{H}) + \Theta(\mathfrak{J}^1, (\lambda \mathfrak{J}^1))\} \\ & = \varrho^0 \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{J}^0 \mathfrak{H}] - \frac{1}{2} \sum_{ik} \mathfrak{J}_i^1 \mathfrak{J}_k^1 \text{grad } \lambda_{ik} + \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] + \varrho^1 (\lambda \mathfrak{J}^1) \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Im stationären Felde ist  $\mathfrak{E} = 0$ ,  $\mathfrak{J}^0 = 0$ , so daß für den homogenen Supraleiter ( $\text{grad } \lambda_{ik} = 0$ ) die ganze rechte Seite verschwindet. Schreiben wir also dem Felde der Supraströmung den Spannungstensor  $\Theta(\mathfrak{J}^1, \lambda \mathfrak{J}^1)$  zu, so fallen im stationären Zustand, wie wir zu fordern haben, die Kräfte des Magnetfeldes auf das Innere der Materie vollständig fort. Die Symmetrie des Tenors  $\lambda$  tritt uns hier als notwendige Bedingung dafür entgegen.

Aber dieser verallgemeinerte Londonsche Spannungstensor  $\Theta(\mathfrak{J}^1, \lambda \mathfrak{J}^1)$  ist unsymmetrisch. Wie aus der Elastizitätslehre bekannt, erfährt deshalb das Volumenelement  $dx_1 dx_2 dx_3$  ein Drehmoment  $\mathfrak{D} dx_1 dx_2 dx_3$ , und für das Drehmoment pro Volumeneinheit,  $\mathfrak{D}$ , gelten die Gleichungen:

$$\mathfrak{D}_1 = \Theta_{23}(\mathfrak{J}^1, (\lambda \mathfrak{J}^1)) - \Theta_{32}(\mathfrak{J}^1, (\lambda \mathfrak{J}^1)) = -[\mathfrak{J}^1, (\lambda \mathfrak{J}^1)]_1 \quad \text{usw.}$$

(nach (19)) oder, vektoriell geschrieben:

$$\mathfrak{D} = -[\mathfrak{J}^1, (\lambda \mathfrak{J}^1)]. \quad (27)$$

Nach dem Satz von der Gleichheit von actio und reactio erfährt der Mechanismus der Supraleitung das Drehmoment  $-\mathfrak{D}$ , ein wohl unerwartetes und zunächst befremdendes Ergebnis.

Der Impulssatz (26) enthält jedoch schon die Aufklärung. In ihm steht unter dem Operator  $\frac{\partial}{\partial t}$  neben dem elektromagnetischen Impuls  $\frac{1}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}]$  der Impuls der Supraleitung pro Volumeneinheit  $\varrho^1 (\lambda \mathfrak{J}^1)$ . Er hat bei tensoriellem  $\lambda$  im allgemeinen nicht die Richtung der Strömung  $\mathfrak{J}^1$ . Nun weiß man aus der Relativitätstheorie oder der Hydrodynamik, daß ein Körper, dessen Impuls  $\mathfrak{G}$  der Geschwindigkeit  $\mathfrak{v}$  nicht gleichgerichtet ist, bei seiner Bewegung pro Zeiteinheit den Zuwachs  $[\mathfrak{v} \mathfrak{G}]$  an Drehimpuls erfährt, also zu reiner Translation eines Drehmomentes von gleichem Betrage bedarf. Dieser Fall liegt z. B. vor, wenn sich ein starrer Körper in einer Flüssigkeit bewegt. Man wird nun sinngemäß den Trägern des Suprastroms eine solche Geschwindigkeit  $\mathfrak{v}$  zuschreiben, daß  $\varrho^1 \mathfrak{v} = \mathfrak{J}^1$  ist. Danach bedarf der Suprastrom-Mechanismus eines Drehmomentes

$$\mathfrak{D}' = [\varrho^1 \mathfrak{v}, (\lambda \mathfrak{J}^1)] = [\mathfrak{J}^1, (\lambda \mathfrak{J}^1)];$$

und dies ist nach (27) gerade gleich  $-\mathfrak{D}$ . So sorgt also die Unsymmetrie des Tensors  $\Theta(\mathfrak{J}^1, (\lambda \mathfrak{J}^1))$  dafür, daß der Suprastrom stationär fließen kann.

### V. Die Thermodynamik des Übergangs vom Normal- zum Supraleiter

Für dicke Körper, d. h. wenn sich die Schutzschicht des Supraleiters überall vollständig ausbilden kann, ändert der Übergang zum tensoriellen  $\lambda$  an der Gleichgewichtsbedingung gar nichts. Denn eine Verschiebung der Grenzfläche zwischen beiden Phasen ist dann von einer gleichen Verschiebung der ganzen Schutzschicht bedingt, ohne daß sich die Feldverteilung in dieser änderte. Von der Außenseite her wirkt auf sie der Maxwellsche Druck  $\frac{1}{2}H^2$  des zu ihr tangentiellen Magnetfeldes, auf der Innenseite fehlt jede Kraftwirkung. Unter diesen Umständen führt die allgemeine Gleichgewichtsbedingung, daß die von den Kräften bei einer virtuellen Verschiebung zu leistende Arbeit kleiner oder gleich der Änderung der freien Energie sein muß, sofort zu der Formulierung<sup>12)</sup>

$$\frac{1}{2}H^2 \leq \frac{f_N - f_S}{V} \quad (28)$$

$f_N$  und  $f_S$  bedeuten die freien Energien des Normal- und des Supraleiters pro Mol und  $V$  das ihnen gemeinsame Molvolumen. Das Gleichheitszeichen gilt, wo beide Phasen aneinanderstoßen, das <-Zeichen, wo an den Supraleiter leerer Raum oder eine chemisch andersartige Substanz grenzt. Gleichung (28) enthält aber die gesamte Übergangs-Thermodynamik. Der magnetische Schwellenwert ist danach unabhängig von der kristallographischen Lage der Grenzfläche und der Richtung des äußeren Feldes. Das stimmt zur Erfahrung.

Wesentlich verwickelter gestaltet sich bei tensoriellem  $\lambda$  die Überlegung für dünne Körper mit unvollständiger Schutzschicht. Bei ihnen muß man zunächst die durch das gegebene äußere Feld hervorgerufene Supraströmung ermitteln und sodann aus dem Tensor  $\Theta$  ( $\lambda$   $\mathfrak{Z}^i$ ) Punkt für Punkt die Kraft errechnen, welche auf die Oberfläche wirkt. Dann verläuft die weitere Betrachtung nach demselben thermodynamischen Satz, wie oben. Einfach gestaltet sich diese Theorie nur in Sonderfällen wie sie etwa die vier Beispiele zu Abschnitt III darstellen. In ihnen fließt der Strom in einer Hauptachsen-Richtung des Tensors  $\lambda$  oder, wo diese Richtungen wie beim hexagonalen, trigonalen oder tetragonalen Kristall nicht alle eindeutig festliegen, in einer möglichen Hauptachsenrichtung. Die Vektoren  $\mathfrak{Z}^i$  und ( $\lambda$   $\mathfrak{Z}^i$ ) sind also gleichgerichtet; weiter ergibt sich aus dem Tensor  $\Theta[\mathfrak{Z}^i, (\lambda \mathfrak{Z}^i)]$  ein Zug nach innen auf die Grenzfläche vom Betrage  $\frac{1}{2}A_\alpha \mathfrak{Z}^{i2}$ , wo  $A_\alpha$  die zur betreffenden Hauptachse gehörende Komponente des Tensors  $\lambda$  bedeutet. Damit ist die Überlegung ganz in dem vom skalaren  $\lambda$  her bekannten Fahrwasser, nur hat man  $\lambda$  überall in den Formeln durch  $A_\alpha$  zu ersetzen. In dem zweiten jener Beispiele etwa — bei dem zur Hauptachse eines hexagonalen oder tetragonalen Kristalls parallelen Kreiszylinder im longitudinalen Magnetfeld — erfolgt die Zunahme des magnetischen Grenzwertes mit abnehmendem Radius genau nach demselben Gesetz, wie bei skalarem  $\lambda$ , nur muß man  $\lambda$  durch  $A_1$  ersetzen<sup>13)</sup>.

<sup>12)</sup> Vgl. S. § 16, insbesondere die Gleichungen (16.5) bis (16.7).

<sup>13)</sup> Vgl. S. Gleichung (16.3), (17.5) und die Schlußbemerkung zu § 17b.



## Supraleitung und Kristallklasse

Von M. v. Laue

### Inhaltsübersicht

Die Erweiterung der Londonschen Theorie auf nichtkubische Kristalle<sup>1)</sup> führt von selbst auf den lange gesuchten Zusammenhang zwischen Supraleitung und Kristallklasse.

Bei der genannten Erweiterung der Theorie der Supraleitung handelte es sich um den Ersatz der Londonschen Supraleitungs konstanten  $\lambda$  durch einen Tensor zweiten Ranges. Bei der Aufstellung eines Londonschen Spannungstensors, der die Kraft des Magnetfeldes auf den Supraleitungsmechanismus aufnimmt und an die Oberfläche des Leiters überträgt, so daß das Innere eines homogenen Supraleiters völlig kraftfrei bleibt, stellte sich heraus, daß dafür die Symmetrieforderung  $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$  für jenen Tensor notwendige und hinreichende Bedingung ist. Diese Kraftfreiheit aber ist wiederum notwendige Bedingung für die Möglichkeit von Dauerströmen.

Die Erfüllung dieser Forderung verbürgen nun bei allen Supraleitern, deren Kristallklasse bekannt ist, die Symmetrieeigenschaften der Klasse.

Dies zeigt ein Blick auf die Zusammenstellung der 32 Kristallklassen mit den Eigenschaften der in ihnen möglichen Tensoren, welche W. Voigt in seinem Lehrbuch der Kristallphysik<sup>2)</sup> auf Seite 311 gibt. Da aber seine Bezeichnungen mit den heute gebräuchlichen Benennungen der Klassen nicht übereinstimmen, soll Tabelle 1 in diese Zusammenstellung die Schoenfliesche Nomenklatur einführen. Sie kennzeichnet, ganz wie Voigt, einen beliebigen Tensor  $L$  durch seinen symmetrischen Anteil  $\bar{L}$  und den Vektor der Asymmetrie, dessen Komponenten durch

$$l_1 = L_{22} - L_{33}, \quad l_2 = L_{31} - L_{13}, \quad l_3 = L_{12} - L_{21}$$

definiert sind. Die Komponenten beziehen sich stets auf ein rechtwinkliges Achsenkreuz, welches aber den kristallographischen Achsen so weit als möglich angepaßt ist.

Von den reinen Metallen, welche supraleitend werden können, und die nicht im kubischen System kristallisieren, gehören nach dem Taschenbuch von D'Ans und Lax an<sup>3)</sup>:

Ti, Zn, Br, Cd,	der Klasse $D_{6h}$ <sup>4)</sup>
La, Hf, Re, Tl	
In, Sn	der Klasse $D_{4h}$
Hg	der Klasse $D_{3d}$
Ga, U	der Klasse $V_h$ ( $D_{2h}$ )

<sup>1)</sup> M. v. Laue, Ann. Physik **3**, 31 (1948).

<sup>2)</sup> Leipzig und Berlin 1910.

<sup>3)</sup> J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, Tabelle 3112.

<sup>4)</sup> Dieses Taschenbuch gibt für diese Metalle dichteste hexagonale Kugelpackung als Struktur an. Daß diese zur Klasse  $D_{6h}$  gehört, zeigt A. Schoenflies in seiner „Theorie der Kristallstruktur“, Berlin 1923 auf S. 521.



Tabelle 1

	Bezeichnung der Kristallklasse nach		Symmetrischer Anteil	Vektor der Asymmetrie
	Schoenflies	Voigt		
Monoklin	$C_1$	I (1)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{22}, \bar{L}_{33}, \bar{L}_{23}, \bar{L}_{31}, \bar{L}_{12}$	$I_1, I_2, I_3$
	$C_2$	I (2)		
Monoklin	$C_{2h}$	II (3)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{22}, \bar{L}_{33}, 0, 0, \bar{L}_{12}$	$0, 0, I_3$
	$C_s$	II (4)		
	$C_2$	II (5)		
Rhom- bisch	$V_h (D_{2h})$	III (6)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{22}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, 0$
	$V_h$	III (7)		
	$C_{2v}$	III (8)		
Trigonal	$D_{3d}$	IV (9)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, 0$
	$D_3$	IV (10)		
	$C_{3v}$	IV (11)		
	$C_{3i}$	IV (12)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, I_3$
Tetragonal	$D_{4h}$	V (14)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, 0$
	$D_2$	V (15)		
	$C_{4v}$	V (17)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, I_3$
	$C_4$	V (18)		
Tetragonal	$V_d$	V (19)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, 0$
	$S_4$	V (20)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, I_3$
Hexagonal	$D_{6h}$	VI (21)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0,$	$0, 0, 0$
	$D_3$	VI (22)		
	$C_{6v}$	VI (23)		
	$C_{3h}$	VI (24)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, I_3$
	$C_3$	VI (25)		
	$D_{3h}$	VI (26)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, 0$
	$C_{2h}$	VI (27)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{33}, 0, 0, 0$	$0, 0, I_3$
	$C_2$	VI (28)		
Kubisch	$O_h$	VII (29)	$\bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, \bar{L}_{11}, 0, 0, 0$	$0, 0, 0$
	$O$	VII (30)		
	$T_d$	VII (31)		
	$T_h$	VII (32)		
	$T$	VII (33)		
	$T$	VII (34)		

Von supraleitenden Verbindungen kristallisieren nach W. Meißner<sup>5)</sup> kubisch TaC, NiC, ZnC, TiC, ScN, TiN, VN und ZrN. Eine Reihe von Verbindungen,

<sup>5)</sup> W. Meissner im Handbuch der Experimentalphysik, Band XI, Leipzig 1935, S. 216 u. f.

welche Steiner und Grassmann<sup>6)</sup> als Supraleiter nennen, gehören nach dem Taschenbuch von D'Ans und Lax den folgenden Kristallklassen an:

CUS, MoC, Mo <sub>2</sub> C, WC	der Klasse $D_{6h}$ ?)
Fe <sub>3</sub> O	der Klasse $V_h$ ( $D_{2h}$ )

Schließlich führt Tabelle 3922112 des genannten Taschenbuches noch als Supraleiter die Verbindungen an: PbS, NbC und ZrB; sie kristallisieren alle kubisch.

Für alle diese Supraleiter verschwindet nach Tabelle 1 der Asymmetrie-Vektor jedes Tensors zweiten Ranges, wie wir beweisen wollten. Freilich ist die Zugehörigkeit zu einer der Klassen mit  $I = 0$  nach unserem heutigen Wissen für die Supraleitung weder notwendige Bedingung — denn ein Kristall kann in bezug auf einen bestimmten physikalischen Vorgang eine höhere Symmetrie zeigen, als seiner Klasse entspricht — noch hinreichende Bedingung — denn in den kubischen Klassen kristallisieren viele Metalle (Ag, Au, Cu usw.), welche nach bisheriger Kenntnis nicht supraleitend werden. Immerhin glauben wir, einen gewissen, losen Zusammenhang zwischen Klasse und Supraleitung nachgewiesen zu haben.

Zusatz bei der Korrektur: Wie sich nachträglich herausstellt, hat schon 1935 W. Meißner im 11. Bande des Handbuchs der Experimentalphysik, Teil 2, Seite 17—20, darauf hingewiesen, daß alle Metalle und Legierungen solchen Kristallklassen angehören, welche einen antisymmetrischen Anteil an einem Tensor zweiten Ranges ausschließen. Doch konnte damals niemand an eine Bedeutung dieser Tatsache für die Supraleitung denken.

Übrigens ist die damalige Annahme, daß Gallium tetragonal und Uran kubisch wäre, durch spätere Forschung widerlegt; beide sind rhombisch. Daher kommt es auch vor, daß die drei Hauptwerte eines Tensors alle voneinander verschieden sind.

<sup>6)</sup> Karl Steiner u. Peter Grassmann, Supraleitung, Braunschweig 1937, S. 15.

<sup>7)</sup> Bei CuS nachgeprüft im Strukturbericht der Zeitschrift für Kristallographie 2, 10 u. 229 (1937).

Göttingen, Max Planck-Institut für Physik.

(Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1948.)

## 2400 Jahre Quantentheorie

Von Erwin Schrödinger

### 1. Leukipp von Milet

„Auch ist die moderne Atomtheorie nicht etwa eine bloße Doppelgängerin der Theorie Leukipps und Demokrits. Sie ist aus ihr hervorgegangen, sie ist Fleisch von ihrem Fleische“<sup>1)</sup>. Die innere sachliche und die äußere historische Begründung dieser These bestehen auch heute noch in vollem Maße zu Recht. Die sachliche hat sich sogar verstärkt, seitdem die Meinung des Leukipp, daß alle Atome aus demselben Material bestehen, sich bestätigt hat; wobei man entweder an den Aufbau aller chemischen Atome aus Nukleonen und Elektronen denken mag oder daran, daß die Elementarteilchen selber alle jedenfalls „aus Energie“ bestehen und grundsätzlich wohl alle durch Zerstrahlung und Paarerzeugung ineinander umwandelbar sind.

Leukipp wird heute mit Sokrates ziemlich genau gleichaltrig angesetzt<sup>2)</sup>. Nach den besten Quellen scheint festzustehen, daß wirklich auf ihn als den originellen<sup>3)</sup> Begründer alle leitenden Denkmotive der Atomlehre zurückgehen. Sein vielleicht um zehn Jahre jüngerer Schüler Demokrit zog die Augen der Mit- und Nachwelt sehr viel stärker auf sich. Reicher an Kenntnissen, von wahrhaft universeller Bildung und ungleich weiterem Gesichtskreis, hat er die Lehre des Meisters nicht nur mächtig ausgebaut, er hat sie vor allem eingebaut in eine umfassende Weltansicht, deren fesselnde Umrisse, wenn auch nur verschwommen, aus den erhaltenen Bruchstücken seiner zahlreichen, aber leider durchwegs verlorenen Schriften und aus anderweitigen Berichten hervorleuchten.

Auf das Floruit des Leukipp, das mit etwa 430 v. Chr. oder wenig früher angegeben wird, soll sich die in unserer Überschrift genannte Zeitspanne beziehen. Zu ihrer Rechtfertigung haben wir bloß noch daran zu erinnern, daß die Quantenstruktur der Energie, die Max Planck im Jahre 1900 erstmalig ausgesprochen hat, die Atomistik gewöhnlicher Materie als Spezialfall umfaßt, auf Grund des von A. Einstein 1905 aufgefundenen Gesetzes der Äquivalenz von Energie und Materie. Durch diesen Äquivalenzsatz mußte sich die Quantenstruktur fast zwangsläufig von der gewöhnlichen Materie auf die Energie in allen ihren Formen übertragen. Ja dies hätte zur Quantentheorie den natürlicheren Zugang gebildet, natürlicher als der, auf dem Planck dazu gelangt war. Das ist ja häufig so.

<sup>1)</sup> Theodor Gomperz, Griechische Denker, 3. Aufl., Vol. 1, p. 265.

<sup>2)</sup> J. Burnet, Early Greek Philosophy, 4. Aufl. London 1930, p. 330ff. Cyril Bailey, The Greek Atomists and Epicurus, Oxford 1928, p. 64ff.

<sup>3)</sup> Ein angeblicher phönizischer Vorgänger, der Philosoph „Mochus“, wird für fabelhaft gehalten. Anlehnung an die indischen Atomisten gilt für innerlich unwahrscheinlich, ja es scheint fraglich, ob sie der Zeitfolge nach überhaupt möglich wäre.

## 2. Max Planck

All dies mag man zugeben und sich dennoch fragen, ob das Einbeziehen jener Anfänge unserer Wissenschaft, die in gewissem Betracht ja doch noch sehr naiv waren, dem Physiker von heute irgendwelchen Gewinn verspricht. Und vielleicht mag man es gar einen seltsamen Einfall finden, daß einer, im Begriff den allverehrten Meister zu feiern, damit daher kommt, seine wichtigste Entdeckung sei eigentlich gar nicht neu gewesen. — Aber wie etwa eine Kolossalstatue nicht in einer Stube, sondern nur auf weiträumigem Platz zur rechten Geltung kommen kann, so verlangt eine geistesgeschichtliche Tat in ein um so weiteres zeitliches Milieu gestellt und darin betrachtet zu werden, je größer sie ist. Plancks Lebenswerk hat einen Satz zu Ende gesprochen, dessen erste Hälfte seit 24 Jahrhunderten auf die Fortsetzung wartete. Gerade das Schicksal dieser „Lücke“ — die Frage der Wechselwirkung der Atome — verdient es im Lichte der Planckschen Entdeckung wieder einmal ganz von allem Anfang an durchdacht zu werden, vor allem weil das bisher in diesem Betracht Erreichte noch nicht die Züge der Endgültigkeit trägt. — Ein anderer Punkt, auf den ich zu sprechen kommen will, ist das Problem des Determinismus mit seiner als schwer empfundenen ethischen Implikation. Man vergißt oft, daß beides genau so alt ist wie die Atomistik. Sie wurde damit nicht fertig; das war vielleicht der Hauptgrund für ihre Ablehnung bei den Alten, denen im ganzen die Ethik weit mehr am Herzen lag als die Physik. An alledem hat sich bis heute nicht viel geändert. Die Dinge liegen noch genau wie damals. Das Merkwürdigste ist, daß der Versuch der späteren antiken Atomistiker, der Schwierigkeit Herr zu werden, eine frappante äußere Ähnlichkeit mit der Quantenmechanik hat.

## 3. Die Wechselwirkung bei den antiken Atomistikern

Zu den Grundbegriffen einer Atomtheorie gehört außer den Atomen selbst noch ihre Wechselwirkung. Wenn nämlich die Atome sich gegenseitig gar nicht beeinflussen, sondern einander durchdrängen wie Maxwellsche Wellenzüge oder wie Lichtquanten, so fällt es schwer sich vorzustellen, daß die so entstehenden Superpositions- oder Interferenzphänomene ein geordnetes Weltgeschehen abbilden sollten von der Art dessen, das wir beobachten, mit oft recht verwickeltem Ursache- und Wirkungs-Zusammenhang, der sich im Raume fortpflanzt. Wie hat man in der antiken Atomistik die Wechselwirkung gedacht? Nun, die einzige Eigenschaft, die man den Atomen zuschrieb, war ihre geometrische Gestalt. Sie sollte völlig starr und unveränderlich sein, nur durch sie sollten verschiedene Atome sich unterscheiden, nicht durch den Stoff, mit dem im übrigen das Innere, d. h. eben diese geometrische Figur, völlig dicht, lückenlos, homogen und unveränderlich erfüllt gedacht wurde. Der Sinn ist offenbar der, daß die Atome einander das Eindringen in diese Bereiche verwehren, in der Art jener Undurchdringlichkeit der Materie, welche bis zum heutigen Tag als Fossil in Elementarbüchern erhalten ist. Treffen dann zwei Atome so aufeinander, daß bei ungestörter Fortsetzung beider Bewegungen eine Verletzung der geometrischen Bedingung des Nicht-Eindringens droht, so verlangt letztere ein Kompromiß, d. h. im allgemeinen eine Abänderung beider, wofür die grobsinnliche Anschauung, etwa das uralte Ballspiel, genug Beispiele liefert.

Daß die Art dieses Kompromisses durch Trägheit oder Beharrungstendenz mitbestimmt gedacht oder wenigstens gefühlt wurde, ist wohl nicht zweifelhaft. Eine

solche Annahme liegt ja schon der ganz naiv zugelassenen Persistenz der einmal vorhandenen Atombewegungen zugrunde. Im Altertum war das alles nicht so selbstverständlich, wie es uns erscheint; für unbelebte Materie galt der Ruhezustand als angemessen und natürlich; für jede Bewegung verlangte man nach einer Bewegungsursache, wenigstens auf der Erde, in der sublunaren Welthälfte. Für die Gestirne galt dem Aristoteles die gleichförmige Bewegung im Kreis als die natürliche. Dem Platon freilich erschien es auch bei diesen nicht so ohne weiteres verständlich, daß sie sich von selber in Bewegung erhalten, sondern er erklärte sie aus diesem Grunde, nach Analogie mit Menschen und Tieren, für Lebewesen, und zwar natürlich für Götter.

Also die Wechselwirkung der Atome wurde durch eine rein geometrische Bedingung erfaßt, etwa mit Hinzunahme einer Trägheit oder Wucht des Bewegten. Von Kräften wird nicht gesprochen. Die Erfindung dieses Begriffs mit all seinen hoffnungslosen Unklarheiten war einer späteren Zeit vorbehalten. So „kräftefrei“ war die älteste Atomistik, daß auch das Fallen oder Abwärts-streben nicht als ein ursprüngliches der Materie anhaftendes Phänomen angesehen wurde; vielmehr sollte die Scheidung der massiven erdigen von den luftigen und feurigen Teilen unserer Welt die Folge einer mächtigen Wirbelbewegung sein, durch welche die größten, d. h. größten Atome gegen den Wirbelkern gedrängt wurden, die feinen, leichten nach außen; etwa so wie ein Wirbelwind dürres Laub zusammenrafft und gegen die Mitte des Wirbels fegt.

#### 4. Das Aufkommen des Kraftbegriffs und seine Überwindung

Auch die Erneuerer des Atomismus in der Renaissance dachten zunächst an nichts anderes als an direkte Nahewirkung bei Berührung. Damit allein auszukommen wurde aber immer schwerer, je mehr die neue Erfindung — das planmäßige Experiment — den Bereich der bekannten Tatsachen erweiterte. Von der Himmelsmechanik her drang der Kraftbegriff in alle Teile der Physik, so auch in die Atomlehre ein. Im 19. Jahrhundert wurde es gang und gäbe, sich die Atome als Kraftzentren und sogar jene Berührungswirkung nur als ausgearteten Fall eines Kraftgesetzes zu denken. Das physikalische Modell schien sich endgültig auf das duale Begriffspaar Kraft und Stoff reduziert zu haben, auf welches sich wohl ein Teil der ehrfurchtsvollen Wichtigkeit übertrug, mit welcher die Scholastik von Substanz und Akzidens gehandelt hatte.

Die Mißlichkeit des immer noch von Geheimnis umwobenen Kraftbegriffs mit seinen deutlich animistischen Spuren wurde nur von wenigen stark empfunden. Unter ihnen waren Gustav Kirchhoff, Ernst Mach, Heinrich Hertz. Während die ersten beiden sich mit einer dankenswerten Änderung des Vokabulars begnügten, schuf der letzte sein bekanntes kleines Meisterwerk, die Hertzsche Mechanik, welche statt Kräften wieder geometrische Bedingungen setzt, wie die Alten, bloß viel allgemeinerer Art. Schon nach ihrer äußeren Form — geodätische Bahnen in Riemannschen Räumen usw. — ganz besonders aber ihrem Geist nach ist die Hertzsche Mechanik die Vorläuferin der relativistischen Theorie der Gravitation. Sie und ihre versuchten Verallgemeinerungen scheinen dazu geeignet, die Hoffnung auf eine völlige Geometrisierung des Wechselspiels der Materie zu erfüllen. Bloß sind es jetzt nicht mehr, wie in der antiken Atomistik, die Gestalten der Materieteilchen, vielmehr Gestaltungseigenschaften des Raum-Zeit-Kontinuums

selber, worauf es ankommt. Diese Parallele ist kein bloßes Spiel mit Worten. Denn man wird sich erinnern, daß in Einsteins Theorie die Materie selber nichts weiter als eine Gestalts- (nämlich Krümmungs-) Eigenschaft des Kontinuums ist, so daß zwischen der Geometrie des Teilchens und der des Kontinuums kein Unterschied ist. Die angestrebte Verallgemeinerung, die zugleich mit der Gravitation auch die übrigen Kraftfelder geometrisiert, würde dazu zurückführen, daß die zwei Grundbegriffe, Atome und ihre Wechselwirkung, wieder in einen zusammenfließen und der unglückliche Dualismus Kraft und Stoff beseitigt wäre.

### 5. Atomisierung der Wechselwirkung

Dieses Programm der Vereinheitlichung<sup>4)</sup> ist noch keineswegs erfüllt. Im Grunde aber ist der Dualismus bereits gefallen durch den Einsteinschen Äquivalenzsatz und die Quantentheorie Plancks. Denn die Kraft war das Symbol für die Möglichkeit der Energie- und Impulsübertragung von Stoff auf Stoff. Energie-Impuls aber ist jetzt nicht mehr verschieden von bewegter Materie; letztere — d. h. die gewöhnlich und schon immer so genannte — ist ein spezieller Fall davon; ein bewegtes Atom hat nicht, nein es ist Energie-Impuls in bestimmter Form. Das bewegte Atom selbst und der Energie-Impuls, den es wechselwirkend auf ein anderes überträgt, werden gleichartig. Keine Spur mehr von Substanz und Akzidens, sondern eins ist so substantiell und so akzidentiell wie das andere. So weit der Äquivalenzsatz. Und durch ihn werden nun die Quantengesetze, die Planck zunächst für eine bestimmte Energieform oder besser gesagt für eine bestimmte Form des Austausches von Energie und Impuls — die elektromagnetische Strahlung — ausgesprochen hatte, zu etwas ungeheuer Allgemeinem und enthalten die korpuskulare Struktur der gewöhnlich und schon immer so genannten Materie als Spezialfall. Dadurch werden uns hinwiederum die zuerst nur verschwommen vorgestellten Energieportionen beim Austausch zu etwas Vertrautem: wir wagen es, sie als Partikel zu denken mit so viel und so wenig Realität wie die ursprünglich gesetzten Partikel, deren Energieaustausch sie besorgen. Die Wechselwirkung hat sich in ein Ballspiel mit Partikeln aufgelöst. Es bleiben für diese extreme Auffassung im Grunde überhaupt bloß Partikel übrig, die einzig auf die Art wechselwirken, daß sie sich trennen und vereinigen, oder sprachlich vielleicht besser: verschmelzen und bersten. Denn es werden zwar gewisse Erhaltungssätze befolgt, aber ein Kriterium, ob ein bestimmter Komplex, der so entsteht, einfach oder zusammengesetzt ist — etwa so wie der Chemiker weiß, was er ein Element und was er eine Verbindung nennt — gibt es nicht oder jedenfalls nicht immer.

Und doch ist dies nur die eine Seite der Sache. Ja man hat zuweilen stark den Eindruck, es sei dies ganze Partikelbild nichts weiter als eine grob „hylomorphe“<sup>5)</sup> Einkleidung der Erhaltungssätze, die nicht gar zu ernst genommen werden darf. Sie geben jeweils bloß die Bilanz eines Vorgangs, zu dessen Beschreibung in Raum und Zeit man auch hier auf Feldvorstellungen greifen muß, wie sie ausgebildet wurden zu der Zeit, als die Theorie der Wechselwirkung noch ganz vom Kraft-

<sup>4)</sup> Der Ausdruck „einheitliche“ Feldtheorie, der für das erstrebte Ziel öfters verwendet wird, bezieht sich darauf, daß Gravitation, Elektromagnetismus und vielleicht noch andere mit einem Schlag erfaßt werden soll. Man wird bemerken, daß der Begriff hier eine andere, und zwar tiefere Bedeutung angenommen hat.

<sup>5)</sup> Griech. hyle = Lat. materia; das Adjektiv ist nach der Analogie von anthropomorph zu verstehen.



begriff beherrscht war. Und zwar gilt das nun in allen Fällen, für die Leukippischen wie für die Planckschen Partikel, die ja ganz in eine Linie gekommen sind<sup>4)</sup>. Die zwei Grundbegriffe, Teilchen und ihre Wechselwirkung, haben bei ihrer Vereinheitlichung jeder auf den anderen abgefärbt; wenn einerseits die Wechselwirkung atomisiert wurde, so hat sich andererseits die Partikel zu einem feldartigen Gebilde ausgebreitet. Man kennt die Denkschwierigkeiten, denen dieser Dualismus „Wellenfeld-Korpuskel“ begegnet. Vielleicht kann uns über sie trösten, daß sie ganz offenbar ein Überbleibsel der Dualität „Kraft und Stoff“ sind, die wir überwunden haben. In ihr hoben sich an den einander gegenübergestellten Begriffen verschiedene Züge anschaulich ab und führten zu verschiedenen Bildern, deren Verschmelzung in eines jetzt die Verlegenheit bereitet.

### 6. Naturgesetz und Freiheit

Die geistesgeschichtliche Bedeutung der abderitischen Schule liegt weniger in den Einzelheiten ihres Naturbilds, das übrigens nur in der Physik originell und fortschrittlich war, in den Vorstellungen vom Kosmos den pythagoräischen Zeitgenossen nicht das Wasser reichte; vielmehr ist das Größte an der griechischen Atomistik des 5. Jahrhunderts, daß sie den Grundgedanken der jonischen Aufklärung des 6. zum vollen klaren Durchbruch brachte: daß die Welt ein verständlicher Mechanismus ist, dessen Funktionieren sich durch Beobachten und Nachdenken ergünden läßt; daß alles Geschehen in der Natur aus sich selbst heraus ohne priesterliche Geheimlehren verstanden werden kann, und ohne es auf übernatürliche Gewalten, auf das Eingreifen übermenschlicher Willensakte zurückzuführen. Es ist der Gedanke der Naturgesetzlichkeit, der all unserer heutigen Wissenschaft zugrunde liegt und vorausgehen mußte, weil er allein uns den Mut zu ihr geben konnte. Unter den wenigen überlieferten Aussprüchen des Leukipp ist dieser: nichts geschieht zufällig, sondern alles gesetzmäßig und mit Notwendigkeit. Aus den immerhin reichlicheren Bruchstücken des Demokrit und den Berichten über seine Lehre läßt sich mit Sicherheit erkennen<sup>5)</sup>, daß ihm die unverbrüchliche Notwendigkeit alles Geschehens, die kausale Vorausbestimmtheit von Ewigkeit her, als unvermeidliches Axiom seiner Weltansicht klar vor Augen war, an dem er konsequent festhielt, obwohl er sich über die erschreckende Konsequenz für die Ethik wohl schwerlich einer Täuschung hingeben konnte.

Zum ersten Male sah sich der Denker dem schwerwiegenden Problem gegenüber, das ihn seither in wechselnden Gestalten begleitet und nie verlassen hat: wie ist der freie Wille, den die sittliche Verantwortlichkeit erheischt, mit strenger Naturgesetzlichkeit zu vereinbaren? Wer mit uns der Meinung ist, daß es eine rein naturwissenschaftliche Antwort auf diese Frage nicht gibt, wird den Demokrit dafür bewundern, daß er keine Kompromißlösung versucht, sondern unerschrocken an harter Determiniertheit des objektiven Naturablaufs festgehalten hat. Die unmittelbar in seine Fußstapfen traten, dachten darüber anders. Es heißt, daß schon auf Epikur der Gedanke zurückgeht, man müsse aus diesem Grunde, d. h. behufs Rettung der Freiheit des Willens, die absolute Gesetzlichkeit der Atombewegungen kleinweise aber ohne Unterlaß durchbrochen denken. In Epikurs erhaltenen

<sup>4)</sup> Man kann sich manchmal des Eindrucks nicht erwehren, als ob bei ganzzahligem Spin der Feldcharakter, bei halbzahligem der Partikelcharakter „vorherrschende“. Ob daran etwas Wahres ist?

<sup>5)</sup> Cyril Bailey, op. cit. p. 121ff.



Schriften steht allerdings kein Wort davon<sup>9)</sup>. Der Kronzeuge ist Lukrez<sup>10)</sup> dem nicht zuzutrauen ist, daß er etwa diese wichtige Neuerung aus eigenem hinzufügte. War er doch ein so getreuer Berichterstatte der Lehre seines Helden, daß er selbst von dem wissenschaftlichen Fortschritt in den zweihundert Jahren, die ihn von jenem trennen, keinerlei Notiz nahm! — Von Lukrez also erfahren wir, daß die Atome fort und fort in ganz ganz kleinen, nach Ort und Zeit völlig unbestimmten spontanen Anwandlungen von der mechanisch vorauszusehenden Bahn abweichen, und daß dies allein die Tiere und Menschen der unabänderlichen Vorherbestimmung ihres Schicksals entrückt und zu wahlfreien Willkürbewegungen befähigt.

Die äußerliche Ähnlichkeit dieser Anwandlungen oder Abschweifungen mit derjenigen Interpretation der Quantenmechanik, die sich zur Zeit der größten Beliebtheit erfreut, ist bemerkenswert. Auch zur ethischen Nutzenanwendung gibt es in neuester Zeit Parallelen. Wer auch diese erst nimmt, müßte in Epikur einen großen Vorläufer sehen und seine tiefe Einsicht bewundern. Mich persönlich berührt an der ganzen Sache am meisten die Schärfe, mit der sich schon dem frühesten naturwissenschaftlichen Denken die Unerbittlichkeit der Kausalforderung abhob, so daß von allem Anfang an die bedrückende Antinomie auftauchte, die dann zu jenem naiv materialistischen Lösungsversuch Epikurs führte. Auf die wahre Natur der Antinomie einzugehen ist hier nicht der Ort<sup>10)</sup>.

<sup>9)</sup> Cyril Bailey op. cit. p. 316ff. — Derselbe, Epicurus, Oxford 1926 (die erhaltenen Texte des Epikur mit englischer Übertragung und Kommentar). — Auffällig ist das Fehlen jeder Anspielung auf die Sache in dem ausführlichen an Herodot gerichteten Lehrbrief, der die Grundlehren von Epikurs Physik zusammenfaßt. In anderem Zusammenhang wird allerdings die Idee eines unabänderlich vorherbestimmten Schicksals sehr emphatisch, aber doch nur in ganz allgemeinen Ausdrücken abgelehnt: damit würde man noch schlimmer dran sein als mit der Willkür der Götter, bei denen doch noch Hoffnung bliebe, sie durch Gebet und Opfer gnädig zu stimmen. — Mir schiene es zu Epikurs Charakter wohl zu passen, daß er den Determinismus, den er nicht brauchen konnte, zunächst kurzerhand als indiskutabel ablehnte und sich erst in späterem Alter das konkrete Bild zur Begründung zurechtlegte, um wiederholten Einwänden, an denen es nicht fehlen konnte, die Spitze zu bieten.

<sup>10)</sup> De rerum natura II, v. 216ff. und besonders v. 251ff.

<sup>10)</sup> Sie ist kurz erörtert im Nachwort meines Büchleins „What is Life?“ (Cambridge University Press, 1944). Von anderer Seite her nähere ich mich ihr in einer Studie, die demnächst in den Acta Physica Austriaca erscheinen soll.

Dublin, Institute for Advanced Studies.

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1947.)

## ***Some Metaphysical Implications of Planck's Quantum of Action***

*by Lord Cherwell*

It is remarkable that Max Planck, who initiated the revolution in human thought, which is usually subsumed under the term "quantum theory" was always somewhat reluctant to accept its final implications. Possibly he felt his responsibility for having unleashed these speculations too acutely to be altogether happy about the extraordinary and quite unforeseen consequences which emerged. More especially he always disliked the idea that the rigid chain of events usually called determinism had been swept away by the quantum of action. Till the last, I believe, he hoped that some means would be found of reconciling the blurred picture of the external universe inherent in and characteristic of modern physics with that orderly sequence of cause and effect described by classical physics in which he, like all others of his generation, had grown up and of which he was such a brilliant exponent.

Yet anyone who considers these matters from an unbiased point of view must surely admit that this possibility has vanished for ever. It is not as is sometimes said, as though the principle of indeterminacy derived from our human inability to measure simultaneously with extreme accuracy any pair of conjugated co-ordinates. The fact the Planck's constant  $h$  appears in our expression for the entropy proves that it is not a question of refinement of human measurement but a fundamental fact in the very nature of things. For this implies that the circumstances of entities are in principle indistinguishable if the product of the differences of the pairs of conjugated co-ordinates which characterise them is less than  $h$ . It is not a question of whether we can distinguish between them; nature herself is unable to do so.

Once this fundamental fact is accepted, determinism of necessity goes by the board. This is obvious if we consider the principle of least action the most fundamental and universal law of nature as Planck himself was fond of saying. It states that any process will take place in such a way that the action integral has a stationary value — in general a minimum. But if action itself is atomic then it is clear that the continuous curve representing the value of the action for the various different paths will degenerate into a discontinuous curve approximating to the continuous curve, but consisting of a whole series of small steps of value  $h$ . Clearly in these circumstances there will be no stationary point. The minimum will degenerate into a horizontal line over a finite range and the path which will be followed will consequently remain undefined within certain limits.

When we are dealing with a large number of particles or a large number of processes the uncertainties will, of course, tend to cancel one another out. But the absolute inaccuracy will remain, since the curve must have a flat horizontal minimum region instead of a lowest point. The percentage inaccuracy of the process as

a whole on the other hand will tend towards zero as the number of processes and the total action involved tends to infinity. But for any process involving a finite number of entities even the percentage uncertainty will be finite and the exact cause and effect relation must vanish.

We can put it perhaps in a simpler way if we go back to first principles. How is determinism — the cause and effect relation — defined? It is defined by the statement, that given exactly the same initial conditions exactly the same results will ensue. We need not confuse the issue by dragging in the fact that the same initial conditions can never be repeated, since all sorts of distant entities in the universe will certainly have changed between two experiments. The fact that this does not matter may be accepted. But leaving all this aside how is it possible to make sense of the fundamental claim that given the same initial conditions the same results will ensue, when we have been compelled to admit that it is impossible to define the initial conditions of any one entity accurately? The "same initial conditions" involves the exact statement of the two conjugated co-ordinates of the particles. As has been emphasized above this is impossible, not because of any limits to our human powers of discrimination, but, as is clear from the appearance of Planck's constant in the expression for the entropy —, because it is meaningless in the nature of things. If we wish to define, say, the velocity of an electron to within 1 metre a second — not a very ambitious requirement surely — we cannot state its position more accurately than to within about three-quarters of a millimetre. How then can we pretend to define "the same initial conditions"? But if it is in principle impossible to say whether we have or have not got "the same initial conditions" what is the sense in asking whether the same results will follow.

Far from thinking that the implications of Planck's constant have been extended unduly there is some reason to think that its ultimate consequences have even now not been completely apprehended everywhere. True the old classical formulae have been replaced by quantum expressions. Whereas formerly exact curves were supposed to represent orbits of particles mutually attracting one another we now blur these orbits by means of a formula which is supposed to tell us the probability of finding the particle in a given place. But can we regard this as anything more than the sort of uneasy compromise to be expected when we remember the inherent contradiction in our argument. A differential equation in which, say,  $\Delta E$  is proportional to  $\Delta t$  and tends to zero as  $\Delta t$  tends to zero, is at the opposite pole to the indeterminancy relation according to which  $\Delta E$  is proportional to  $\frac{1}{\Delta t}$  and tends to infinity as  $\Delta t$  tends to zero. Yet both are inherent in our reasoning.

It may be that the limitations of the human intellect confine us to this sort of approach. We can only communicate with one another using everyday language, which was not designed to discuss recondite questions such as these, and which has scarcely evolved to a stage suitable for dealing with questions so infinitely remote from the original needs which language was invented to subserve. The idea that there is no sense in saying a particle  $A$  is  $l$  cms. from a particle  $B$  unless we couple with this statement the further statement "and has a momentum of at least  $\hbar/l$  or thereabouts relative to  $B$ " is bound to be repugnant to anyone who recalls that the whole of physics has been built up since the time of Galileo, on the assumption that it was perfectly possible to specify distances between particles

irrespective of their motion. It is clear nowadays that our fundamental indefinables, space and time, are by no means suitable for describing physical reality. Yet we cannot dispense with them without inventing a new language in which to re-write all physics. And it is very doubtful whether anybody could understand what we meant if we really succeeded in doing this.

It may well be that these difficulties lie at the root of our inability to deal successfully with the problems of the nucleus. In the case of the hydrogen atom we can make shift with a space-time description by putting our axes in or near the nucleus, whose positional uncertainty is small compared with the distance of the electron from it, and blurring the position of the electron enough to take account of the breakdown of the space-time mode of presentation. But this line of approach is bound to fail when dealing with the nucleus. For there is nowhere to put the origin of the co-ordinates when the uncertainty of position of all the particles is of the same order as their distance apart. In the deuteron for instance it would be futile to place the origin of the co-ordinates in either of the components and equally futile to try to put it in the centre of gravity of the two components. For the concept of centre of gravity has very little meaning if the positions of all the particles themselves are completely undefined.

It may be that not only the idea of the particle fails in these circumstances, but perhaps even the idea of the number of particles. We know that the identity of an electron disappears in modern atomic theory — indeed the so-called exchange forces are an expression of the fact that we are trying mentally to maintain the concept of identifiable particles, when this is no longer permissible. Similarly it seems that there is very little meaning in saying that a deuteron consists of a proton and a neutron, since this presupposes that there are two particles, one of which is charged and the other not. It is by no means clear that the charge adheres to either particle. Indeed it may well be that the use of the number 2 itself may be found to be unjustifiable in this connection. For if there is no means of identifying or distinguishing particles inside the nucleus it seems very dubious whether they can be counted. And unless we can count how can we use numbers?

The success of the very crude theory of Bohr in which nuclei are treated like liquids seems to indicate that the alternative description in terms of individual entities may be wrong, and that some totally new form of description will have to be discovered before real calculations can be made. This will, of course, entail some completely new step even more revolutionary than the superposition of quantum mechanics on classical mechanics. What that step will be is still hidden in the mists of the future. But one day another genius of the stature of Max Planck may arise to give us a hint of its nature.

Oxford, Clarendon Laboratory.

(Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1947.)

## Die strenge Berechnung von Neutronen-Bremslängen<sup>1)</sup>

Von W. Bothe

(Mit 4 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Die Theorie der Bremslänge von Neutronen wird unter strenger Berücksichtigung der Kopplung zwischen dem einzelnen Streuwinkel und dem einzelnen Energieverlust entwickelt. Sie führt im allgemeinen zu recht unhandlichen Formeln für die Bremslänge. Es wird eine Reihendarstellung [Gln. (14) und (21)] und eine Integraldarstellung [Gl. (24)] gegeben.

Einfache und strenge Ausdrücke werden hergeleitet für den Anfangswert der Bremslänge [Gl. (23)], für die Bremslänge in Wasserstoff [Gl. (26)] und für den asymptotischen Verlauf der Bremslänge bei starker Bremsung [Gln. (31), (33) und (34)].

Ist der Einzelstoß elastisch und isotrop im Schwerpunktsystem, so wirkt die erwähnte Kopplung im Sinne einer Vergrößerung der Bremslänge. Der relative Einfluß der Kopplung verschwindet aber asymptotisch mit zunehmender Bremsung.

Allgemein bewirkt bei starker Bremsung die Kopplung eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Bremslänge, je nachdem  $\bar{c} \xi / (c \bar{\xi})$  kleiner oder größer als 1 ist [ $c$  = Ablenkungs-cos,  $\xi$  = logarithmischer Energieverlust beim Einzelstoß; Gln. (31) und (32)].

Mit  $c(\xi) = \text{const.}$  erhält man wieder die früheren Ergebnisse für den koppelungsfreien Fall.

### Einleitung

Die stufenweise Abbremsung der Neutronen unter gleichzeitiger Streuung durch Zusammenstöße mit Kernen ist in den letzten Jahren wiederholt theoretisch behandelt worden. Die Probleme der räumlichen Verteilung der abgebremsten Neutronen in dem streuenden Mittel sind ziemlich verwickelt. Insbesondere ist von einer strengen Theorie zu verlangen, daß sie 1. die Asymmetrie der Einzelstreuung und 2. die Kopplung zwischen Streurichtung und Energieverlust berücksichtigt, weil diese beiden Umstände grundsätzlicher Art sind (von den mehr „akzidentellen“ Komplikationen, wie Geschwindigkeitsabhängigkeit des Streuquerschnittes, soll auch hier abgesehen werden<sup>2)</sup>).

Die Fragestellung vereinfacht sich, wenn man nicht die gesamte räumliche Verteilung der abgebremsten Neutronen sucht, sondern nur die „Bremslänge“, d. h.

<sup>1)</sup> Dem Andenken meines Lehrers Max Planck in immerwährender Dankbarkeit.

<sup>2)</sup> Für den Fall isotroper Streuung und konstanter Einzel-Energieverluste wurde die vollständige räumliche Verteilung schon früher abgeleitet [W. Bothe, Z. Physik 122, 648 (1944)].



das quadratische Mittel des Abstandes von der Quelle, den ein Neutron hat, wenn seine Energie auf einen bestimmten Bruchteil ihres Anfangswertes abgebremst ist. Einen asymptotischen Ausdruck für die Bremslänge, der bei sehr großen Stoßzahlen gilt und die Asymmetrie der Einzelstreuung berücksichtigt, haben Bethe und Placzek<sup>3)</sup> angegeben. Eine genauere Formel, die auch für beliebig kleine Stoßzahlen gilt, wurde kürzlich vom Verfasser<sup>4)</sup> mitgeteilt. Aber in allen bisherigen Rechnungen wurde die vereinfachende, grundsätzlich nicht zutreffende Voraussetzung gemacht, daß beim Einzelstoß die Richtungsänderung und der Energieverlust statistisch unabhängig voneinander sind. In Wirklichkeit sind, wenigstens beim rein elastischen Stoß, diese beiden Änderungen eindeutig miteinander gekoppelt. In folgenden soll gezeigt werden, wie man diese Kopplung streng berücksichtigen kann und welchen Einfluß sie auf die Bremslänge hat. Es handelt sich hier um ein etwas komplizierteres „stochastisches“ Problem.

### 1. Der allgemeine Ausdruck für die Bremslänge

Bei einem Einzelstoß sei  $\vartheta$  der Streuwinkel,  $E_1$  die Energie vor,  $E_2$  die Energie nach dem Stoß.  $E_0$  sei die Anfangsenergie in der Quelle,  $E$  die Endenergie, für welche die Bremslänge  $B$  gesucht wird. Wir setzen

$$\log \frac{E_1}{E_2} \equiv \xi; \quad \left| \log \frac{E_0}{E} \right| \equiv x; \quad \cos \vartheta \equiv c(\xi).$$

Ferner sei  $p_1(\xi) d\xi$  die Wahrscheinlichkeit, daß beim Einzelstoß  $\xi$  in das Intervall  $d\xi$  fällt. Wir setzen voraus, daß die Funktionen  $c(\xi)$  und  $p_1(\xi)$  unabhängig von der Geschwindigkeit des Neutrons sind. Dies gilt z. B. für den Fall, daß der Einzelstoß elastisch und isotrop im Schwerpunktsystem ist, wie zwischen harten Kugeln. Bezeichnet für diesen Fall  $M$  die Massenzahl der streuenden Kerne und setzt man

$$\left( \frac{M-1}{M+1} \right)^2 \equiv \beta; \quad \log \frac{1}{\beta} \equiv l,$$

so erhält man durch einfache Rechnung

$$c(\xi) = \frac{M+1}{2} e^{-\frac{\xi}{2}} - \frac{M-1}{2} e^{\frac{\xi}{2}}; \quad p_1(\xi) = \begin{cases} \frac{e^{-\xi}}{1-\beta} & \text{für } 0 < \xi < l \\ 0 & \text{für } \xi < 0 \text{ und } \xi > l \end{cases} \quad (1)$$

In dem homogenen, unendlich ausgedehnten Mittel denken wir uns eine Punktquelle von homogenen Neutronen. Im Verlauf der Abbremsung kann ein Neutron das logarithmische Energieintervall  $x \dots x + dx$  entweder überspringen oder nach  $n$  Stößen erreichen, um es dann mit dem  $(n+1)$ -ten Stoß wieder zu verlassen, wobei unendlich viele  $n$  möglich sind. Im zweiten Fall ist die räumliche Verteilung dieser Neutronen dieselbe wie die der  $(n+1)$ -ten Stoßborte, denn die Häufigkeit der Stöße ist proportional der Neutronendichte. Man hat also im Prinzip so vorzugehen, daß man erst das mittlere Entfernungsquadrat  $\overline{r_{n+1}^2}(x)$  der  $(n+1)$ -ten Stöße mit der logarithmischen Energie  $x$  ermittelt (der doppelte Querstrich soll die mehrfache Mittlung andeuten, siehe weiter unten). Ist dann  $p_n(x) dx$  die

<sup>3)</sup> G. Placzek, Physic. Rev. 69, 423 (1946).

<sup>4)</sup> W. Bothe, Z. Physik, im Erscheinen (im folgenden als a. a. O. zitiert; die Kenntnis dieser Arbeit wird jedoch hier nicht vorausgesetzt).

Wahrscheinlichkeit, daß ein Neutron nach dem  $n$ -ten Stoß in das Energieintervall  $x \dots x + dx$  gerät, so ist die Bremslänge  $B$  definiert durch

$$B^2(x) = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \overline{r_{n+1}^2}(x) p_n(x)}{\sum_{n=1}^{\infty} p_n(x)}. \quad (2)$$

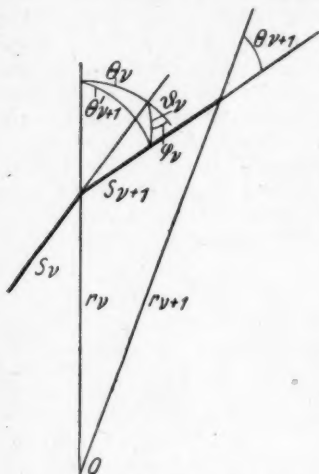


Abb. 1. Zur Mittelung über die Azimute und Weglängen

Wir fassen ein Neutron ins Auge, dessen Bremsung durch die aufeinanderfolgenden  $c$ -Werte  $c_1, c_2, \dots, c_n$  (oder  $\xi$ -Werte  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ ), die zugehörigen  $n$  Streuazimute und  $n+1$  Weglängen beschrieben sei. Dann ist  $r_{n+1}^2$  unter der Nebenbedingung

$$\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_n = x \quad (3)$$

zu mitteln 1. über die  $n$  Streuazimute  $\varphi$ , 2. über die  $n+1$  Weglängen  $s$ , 3. über die  $n$  verschiedenen  $c$ -Werte, und 4. noch nach (2) über die Stoßzahlen  $n$ . Die Mittelung über die Azimute und Weglängen bei konstanten  $c$  ist leicht durchzuführen, weil dabei  $x$  auf jeden Fall ungeändert bleibt. In Abb. 1 stellen  $s_v$  und  $s_{v+1}$  die  $v$ -te und  $(v+1)$ -te gerade Wegstrecke dar; die übrigen Bezeichnungen bedürfen keiner Erläuterung. Es gilt

$$\begin{aligned} r_{v+1}^2 &= r_v^2 + s_{v+1}^2 + 2 r_v s_{v+1} \cos \theta'_{v+1} \\ r_{v+1} \cos \theta_{v+1} &= s_{v+1} + r_v \cos \theta'_{v+1} \\ \cos \theta'_{v+1} &= \cos \theta_v \cos \vartheta_v - \sin \theta_v \sin \vartheta_v \cos \varphi_v. \end{aligned}$$

Ist  $\overline{s_v} = \lambda$  die mittlere freie Weglänge, so ist  $\overline{s_v^2} = 2\lambda^2$ . Ferner ist  $\overline{\cos \varphi_v} = 0$ . Mittelt man daher in den letzten Gleichungen über die  $\varphi_v$  und  $s_v$  und setzt zur Ankürzung

$$\frac{r_v}{\lambda} \cos \theta_v \equiv C_v; \quad \frac{r_v^2}{2\lambda^2} \equiv R_v^2; \quad \cos \vartheta_v \equiv c_v, \quad (4)$$

so erhält man die beiden Rekursionsformeln:

$$R_{v+1}^2 = R_v^2 + 1 + c_v C_v; \quad C_{v+1} = 1 + c_v C_v$$

und hieraus

$$\left. \begin{aligned} C_{n+1} &= 1 + c_n + c_{n-1} c_n + \dots + c_1 c_2 \dots c_n \\ R_{n+1}^2 &= C_{n+1} + C_n + \dots + C_1. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die weitere Aufgabe ist nun die Mittelung von  $R_{n+1}^2$  über die  $c$ , mit der Nebenbedingung (3). Ist  $\overline{R_{n+1}^2}$  das Ergebnis dieser Mittelung, so wird nach (2)

$$\frac{B^2(x)}{2\lambda^2} = \frac{1}{P(x)} \sum_{n=1}^{\infty} \overline{R_{n+1}^2}(x) p_n(x); \quad P(x) = \sum_{n=1}^{\infty} p_n(x). \quad (6)$$



Es gilt nun offenbar

$$p_n(x) dx = d\xi_n \int_0^x p_1(\xi_1) p_1(\xi_2) \dots p_1(\xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{n-1} \quad (7)$$

mit  $dx = d\xi_n$  und der Bedingung  $\sum_{v=1}^n \xi_v = x$ , und

$$\overline{R_{n+1}^2}(x) p_n(x) = \int_0^x R_{n+1}^2(\xi_1 \dots \xi_n) p_1(\xi_1) \dots p_1(\xi_n) d\xi_1 \dots d\xi_{n-1} \quad (8)$$

mit derselben Bedingung. Das letzte Integral setzt sich nach (5) zusammen aus Summanden, die wir schreiben wollen

$$G_{n,\kappa}(x) = \bar{c}^\kappa \int_0^x \frac{c(\xi_1)}{\bar{c}} p_1(\xi_1) \dots \frac{c(\xi_\kappa)}{\bar{c}} p_1(\xi_\kappa) \cdot p_1(\xi_{\kappa+1}) \dots p_1(\xi_n) d\xi_1 \dots d\xi_{n-1} \quad (9)$$

wo

$$\bar{c} = \int_0^x c(\xi) p_1(\xi) d\xi \quad (10)$$

den Mittelwert von  $c$  bedeuten soll. Der Wert eines  $G_{n,\kappa}$  bleibt ungeändert bei beliebiger Vertauschung der  $\xi_v$ , also wird nach (5)

$$\overline{R_{n+1}^2}(x) p_n(x) = \sum_{\kappa=0}^n (n+1-\kappa) G_{n,\kappa}(x). \quad (11)$$

Nun hat das Integral in (9) (ein mehrdimensionales „Faltungsintegral“) genau die Form einer Verteilungsfunktion für  $x$ , wenn  $x$  durch additives, unabhängiges Zusammenwirken von  $\kappa$  gleichen Verteilungsfunktionen  $c(\xi) p_1(\xi)/\bar{c}$  und  $n-\kappa$  gleichen Verteilungsfunktionen  $p_1(\xi)$  zustande kommt, wobei vorsichtshalber diese Funktionen schon auf 1 normiert worden sind. Die Behandlung solcher resultierender Verteilungsfunktionen wie (9) ist bekannt. Durch Fourier-Entwicklung der einzelnen und der resultierenden Verteilungsfunktionen findet man<sup>2)</sup>, indem man

$$\int_0^x d\xi \cdot p_1(\xi) \cdot e^{-i\alpha\xi} \equiv h(\alpha); \quad \int_0^x d\xi \cdot c(\xi) \cdot p_1(\xi) e^{-i\alpha\xi} \equiv k(\alpha) \quad (12)$$

setzt,

$$G_{n,\kappa}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot e^{i\alpha x} \cdot h^{n-\kappa}(\alpha) k^\kappa(\alpha). \quad (13)$$

Ändert man noch den Summationsbuchstaben  $n$  in  $m+\kappa$ , so wird schließlich

$$\frac{B^2(x)}{2h^2} = \frac{1}{P(x)} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{m+1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot e^{i\alpha x} \cdot h^m(\alpha) k^\kappa(\alpha). \quad (14)$$

Hierin ist nach (7) und (12) auf Grund einer ganz entsprechenden Umformung

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \cdot e^{i\alpha x} \cdot h^n(\alpha). \quad (15)$$

<sup>2)</sup> W. Bothe, Z. Physik, 5, 63 (1921).

In (14) wird nicht nur das unbestimmte Glied mit  $m = \alpha = 0$  von selbst wieder herausfallen, sondern noch mehrere weitere Glieder. Da nämlich der logarithmische Einzel-Energieverlust  $\xi$  im allgemeinen eine gewisse Grenze nicht überschreitet, wird zum Erreichen eines bestimmten Gesamtverlustes  $x$  eine gewisse Mindestzahl von Stößen erforderlich sein. Es schadet jedoch nicht und ist für das folgende nützlich, wenn man diese ausfallenden Glieder mitführt. Bei der Ausrechnung müssen sie automatisch verschwinden, weil sie ja nach (6) den verschwindenden Faktor  $p_n(x)$  enthalten. Dasselbe gilt ohne weiteres für (15).

Die Gl. (12), (14) und (15) stellen die allgemeine und strenge Lösung des Problems dar.

## 2. Reihendarstellung der Bremslänge; Anfangswert

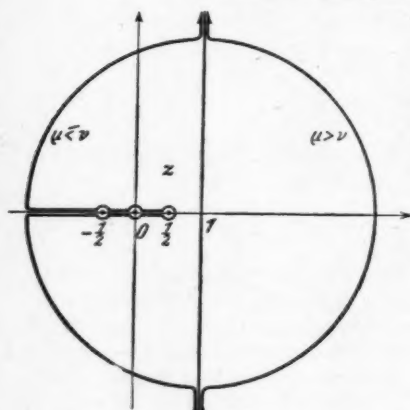


Abb. 2. Zur Integration von (17)

Die Ausrechnung von (14) kann, wie a. a. O., durch komplexe Integration erfolgen, ist aber jetzt umständlicher. Wir beschränken uns dabei auf den speziellen Fall, daß der Einzelstoß elastisch und isotrop im Schwerpunktsystem ist, so daß die Gln. (1) gelten. Einsetzen in (12) liefert mit der Substitution

$$ix + 1 \equiv z$$

$$h = \frac{1 - e^{-iz}}{(1 - \beta)z}; \quad (16)$$

$$k = \frac{z - \frac{M}{2} + \left(z + \frac{M}{2}\right)e^{-iz}}{(1 - \beta)\left(z^2 - \frac{1}{4}\right)}.$$

Damit wird (14) und (15)

$$\frac{B^2}{2\lambda^2} = P(x) \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{m+1}{2\pi i} \int_{1-\infty i}^{1+\infty i} dz \cdot e^{xz} \left( \frac{1 - e^{-iz}}{(1 - \beta)z} \right)^m \left( \frac{z - \frac{M}{2} + \left(z + \frac{M}{2}\right)e^{-iz}}{(1 - \beta)\left(z^2 - \frac{1}{4}\right)} \right)^n \quad (17)$$

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{2\pi i} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{1-\infty i}^{1+\infty i} dz \cdot e^{xz} \left( \frac{1 - e^{-iz}}{(1 - \beta)z} \right)^n. \quad (18)$$

Der ursprüngliche Integrationsweg, die reelle  $\alpha$ -Achse, geht durch die Substitution über in die Gerade  $\Re(z) = 1$  (Abb. 2). In (17) werde der Zähler des Potenzproduktes im Integranden nach dem binomischen Satz nach Potenzen, von  $\exp(-iz)$  entwickelt. Der Koeffizient von  $\exp(-\mu iz)$  lautet

$$A_{\mu}(z) = (-1)^{\mu} \left(z - \frac{M}{2}\right)^n \sum_{\lambda=0}^{\mu} \binom{\mu}{\lambda} \left| \frac{M}{2} - z \right|^{\lambda} \left( \frac{\frac{M}{2} + z}{\frac{M}{2} - z} \right)^{\lambda}. \quad (19)$$

Bei der gliedweisen Integration kommt es nun entscheidend darauf an, wie viele ganze Intervalle  $l$  in  $x$  enthalten sind. Es sei

$$\nu l < x < (\nu + 1)l.$$

Die Entwicklungsglieder des Integranden von (17) haben einen  $m$ -fachen Pol bei  $z = 0$  und je einen  $\kappa$ -fachen Pol bei  $z = \pm 1/2$ . Diejenigen Glieder, für die  $\mu > \nu$  ist, verschwinden bei  $z = +\infty$ ; daher kann man den Integrationsweg über  $+\infty$  verlegen, und das Integral verschwindet, weil keine Residuen bleiben. Ist dagegen  $\mu \leq \nu$ , so muß der Integrationsweg über  $-\infty$  verlegt werden, wobei die drei Pole Residuen liefern. Das Endergebnis ist, wenn man zur Abkürzung

$$\sum_{\mu=0}^{\nu} A_{\mu}(z) e^{(x-\mu)z} \equiv E_{m,\kappa}(x, z) \quad (20)$$

setzt

$$\frac{B^2(x)}{2\lambda^2} = \frac{e^{-x}}{P(x)} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{m+1}{(1-\beta)^{m+\kappa}} \left[ \frac{1}{(m-1)!} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} \left( \frac{E_{m,\kappa}(x, z)}{\left(z^2 - \frac{1}{4}\right)^{\kappa}} \right) \right]_{z=0} + \frac{1}{(\kappa-1)!} \frac{d^{\kappa-1}}{dz^{\kappa-1}} \left( \frac{E_{m,\kappa}(x, z)}{z^m \left(z - \frac{1}{2}\right)^{\kappa}} \right)_{z=-\frac{1}{2}} + \frac{1}{(\kappa-1)!} \frac{d^{\kappa-1}}{dz^{\kappa-1}} \left( \frac{E_{m,\kappa}(x, z)}{z^m \left(z + \frac{1}{2}\right)^{\kappa}} \right)_{z=\frac{1}{2}} \right]. \quad (21)$$

Die Glieder mit negativen Ableitungen verschwinden natürlich. Gl. (18) läßt sich in derselben Weise behandeln, das Ergebnis ist das schon verschiedentlich auf anderem Wege hergeleitete. Nach Ausführung der Summation über  $n$ <sup>\*)</sup> erhält man (a. a. O. Gl. (20))

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{1-\beta} \sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{1}{\mu!} \left( \frac{\mu l - x}{1-\beta} - \mu \right) \left( \frac{\mu l - x}{1-\beta} \right)^{\mu-1} \exp \left( \frac{x - \mu l}{1-\beta} \right). \quad (22)$$

Auch in (21) lassen sich die Summationen noch zum Teil durchführen, aber die Formel wird dann so langatmig, daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden möge.

Aus den Gln. (19) bis (22) kann  $B(x)$  für jeden Wert  $x$  beliebig genau berechnet werden. Der allgemeine Verlauf von  $B$  unterscheidet sich nicht wesentlich von dem a. a. O. berechneten. Insbesondere treten an den Intervallgrenzen  $x = \nu l$  die dort angegebenen Unstetigkeiten auf:  $d^{\nu-1} B/dx^{\nu-1}$  ist an diesen Stellen unstetig.

Einfach läßt sich der Wert der Bremslänge für sehr schwache Bremsung ( $x \rightarrow 0$ ) angeben. Hier zeigt eine einfache Überlegung, daß nur die Stoßzahl  $n=1$  in Betracht kommt, weil es unwahrscheinlich von höherer Ordnung ist, daß eine schwache Bremsung durch mehrere Stöße zustande kommt. Für  $x \rightarrow 0$  werden aber die Grenzwerte

$$G_{1,0}(0) = G_{1,1}(0) = p_1(0) = P(0) = \frac{1}{1-\beta}$$

und damit

$$B^2(0) = \frac{2\lambda^2}{P(0)} [2G_{1,0}(0) + G_{1,1}(0)] = 6\lambda^2. \quad (23)$$

Dieser Ausdruck kann natürlich einfacher direkt hergeleitet werden, nämlich als mittleres Entfernungsquadrat der zweiten Stoßorte, wenn der erste Stoß ohne merkliche Ablenkung erfolgt. Bei Unterdrückung der Kopplung zwischen Streuwinkel und Energieverlust wurde a. a. O. erhalten

$$B'^2(0) = 2\lambda^2(2 + \bar{c}),$$

<sup>\*)</sup> P. Langevin, Ann. Physique 17, 303 (1942).

wo  $\bar{c} = 2/(3M)$  der mittlere  $\cos$  des Streuwinkels ist. Durch Berücksichtigung der Kopplung wird also der Anfangswert der Bremslänge größer.

### 3. Integraldarstellung der Bremslänge; Bremslänge in Wasserstoff

In einer anderen Form, die für manche Zwecke nützlicher ist, erhält man die Bremslänge, indem man — mit der nötigen Vorsicht — in (14) die Summationen schon unter dem Integralzeichen vornimmt. Dies ist erlaubt, wenn auf dem ganzen Integrationsweg  $|h|$  und  $|k| < 1$  sind. Auf dem ursprünglichen Integrationsweg  $\Re(z) = 1$  (mit  $z \equiv 1 + i\alpha$ ) ist dies nicht immer erfüllt. Zum mindesten wird für

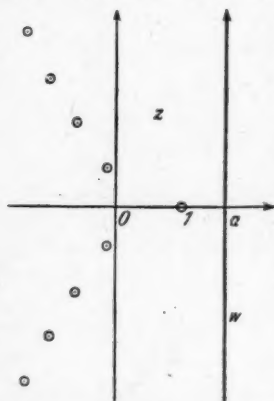


Abb. 3. Zur Integration von (24) und (25) (schematisch)

$z = 1$  notwendig  $h = 1$ , wie aus der allgemeinen Definition (12) folgt. Dem kann aber immer abgeholfen werden, indem man vor der Summation den Integrationsweg  $w$  um ein genügendes Stück nach rechts verschiebt, etwa bis  $\Re(z) = a > 1$  (Abb. 3). Die Diskussion von (12) lehrt, daß dies erstens erlaubt ist, und daß zweitens immer ein endliches  $a$  existiert, so daß  $|h|$  und  $|k|$  überall längs  $w$  kleiner als 1 bleiben, und somit die Summe konvergiert. Die Summation ergibt dann

$$\frac{B^2(x)}{2\lambda^2} = \frac{e^{-x}}{2\pi i P(x)} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} dz \frac{e^{zx}}{(1-h)^2(1-k)}, \quad (24)$$

wo nach (15) entsprechend

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} dz \frac{e^{zx} h}{1-h} \quad (25)$$

ist. Dies ist ebenfalls ein strenger Ausdruck für die Bremslänge, aber die Durchführung der Integration auf komplexem Wege wird im allgemeinen recht langwierig.

Setzt man nach (16) die Werte von  $h$  und  $k$  für den elastischen, schwerpunkts-isotropen Stoß ein, so zeigt die nähere Diskussion, daß die Integranden von (24) und (25) unendlich viele Pole haben, die durch transzendente Gleichungen bestimmt sind und paarweise konjugiert sind (Abb. 3). Außerdem existiert allgemein und unabhängig von den speziellen Funktionen  $p_1$  und  $c$  ein reeller Pol bei  $z = 1$ , wo, wie oben gezeigt,  $h - 1 = 0$  wird. Alle diese Pole liegen links vom Integrationsweg  $w$ . Da wegen der Exponentialfunktion der Integrationsweg über  $z = -\infty$  zu verlegen ist, liefern also alle Pole Residuen. Die vollständige Auswertung ist langwierig und soll hier nicht versucht werden.

Dagegen läßt sich aus (24) und (25) leicht die Bremsformel für Wasserstoff und die asymptotische Formel für starke Bremsung in beliebigen Stoffen herleiten. Letzteres soll im folgenden Abschnitt geschehen.

Für Wasserstoff als Bremsmittel wird  $M = 1$ ;  $\beta = 0$ ;  $l = \infty$ , und damit nach (16)

$$h = \frac{1}{z}; \quad k = \frac{1}{z + \frac{1}{2}}.$$

In (24)' entsteht also nur ein zweifacher Pol bei  $z = 1$  und ein einfacher bei  $z = 1/2$ , in (25) ein einfacher Pol bei  $z = 1$ . Die komplexe Integration, wie oben angegeben, liefert sofort  $P_H(x) = 1$  und

$$B_H^2(x) = 2\lambda^2 \left( 2 + 3x + e^{-\frac{x}{2}} \right). \quad (26)$$

Der frühere Ausdruck, der a. a. O. [Gl. (30a)] mit Außerachtlassung der Kopplung zwischen Streurichtung und Energieverlust berechnet wurde, lautet

$$B_H^2(x) = 2\lambda^2 \left( 3x + \frac{8}{3} e^{-\frac{x}{3}} \right).$$

Man sieht, daß für mäßige Bremsung (kleine  $x$ ) die Bremslänge bei Berücksichtigung der Kopplung nicht unerheblich größer wird, wie schon a. a. O. vermutet wurde. Dagegen bleibt das mit  $x$  proportionale Glied unverändert, d. h. bei sehr starker Bremsung macht sich die Kopplung in erster Näherung nicht mehr bemerkbar.

#### 4. Asymptotisches Verhalten der Bremslänge

Es entsteht die Frage, ob das letztere Ergebnis auch für andere Bremsmittel als Wasserstoff gilt. Daß dies in der Tat allgemein der Fall ist, erkennt man am einfachsten, wenn man wieder von dem Ausdruck (11) ausgeht. Dieser ist nach (9) eine Potenzreihe in  $\bar{c}$ , deren Koeffizienten, wie gezeigt, als auf 1 normierte und mit  $n - x + 1$  multiplizierte Verteilungsfunktionen in  $x$  aufgefaßt werden können. Bei großer Stoßzahl werden diese Verteilungsfunktionen sehr breit (näherungsweise Gauß-Funktionen, deren Konstanten sich leicht angeben lassen). Der Koeffizient von  $\bar{c}^x$  ist dann nur noch langsam mit  $x$  veränderlich und kann in erster Näherung gleich  $n G_{n,0}(x)$  gesetzt werden. Daher wird asymptotisch

$$\overline{R_{n+1}^2}(x) p_n(x) \rightarrow n G_{n,0}(x) \sum_{x=0}^{\infty} \bar{c}^x e^{-\frac{x}{\bar{c}}} = \frac{n}{1-\bar{c}} G_{n,0}(x).$$

Nun ist aber nach (7) und (9)  $G_{n,0}(x)$  dasselbe wie  $p_n(x)$ , also

$$\overline{R_{n+1}^2}(x) \rightarrow \frac{n}{1-\bar{c}}. \quad (27)$$

Hierin kommt  $x$  nicht mehr vor, d. h. nach einer genügend großen Zahl von Stößen ist in der Tat die räumliche Verteilungsbreite für Teilchen aller Energien praktisch dieselbe, genau wie wenn beim Einzelstoß die Streurichtung und der Energieverlust voneinander statistisch unabhängig wären. In Gl. (6) erhält man dann die rechte Seite einfach, indem man in (27) für  $n$  die mittlere Stoßzahl, die zum Wert  $x$  führt, einsetzt. Diese ist  $x/\bar{\xi}$ , wenn  $\bar{\xi}$  den mittleren logarithmischen Energieverlust je Stoß bezeichnet, also

$$\frac{B^2(x)_{as}}{2\lambda^2} = \frac{x}{\bar{\xi}(1-\bar{c})}. \quad (28)$$

Dies ist der schon von Bethe und Placzek in derselben Näherung erhaltene Wert

Zu einer besseren Näherung kommt man im Anschluß an die Integraldarstellung (24), (25). Die Integrale werden berechnet, indem man den Integrationsweg über  $z = -\infty$  legt. Die Integranden haben, wie oben bemerkt, unendlich viele Pole. Von diesen braucht bei großem  $x$  nur derjenige mit dem größten  $\Re(z)$  berücksichtigt zu werden, d. i.  $z = 1$  (s. Abb. 3). Dieser liefert kein exponentielles Glied in der Bremslänge. Die übrigen Pole, etwa  $z = u \pm i v$ , ergeben Glieder mit  $e^{(u-1)x}$ , die bei großen  $x$  abgeklungen sind. So erhält man asymptotisch

$$\frac{B^2(x)_{as}}{2\lambda^2} = \frac{e^{-x}}{P(x)_{as}} \frac{d}{dz} \left[ \frac{e^{xz}}{1-k} \left( \frac{z-1}{1-h} \right)^2 \right]_{z=1}; \quad P(x)_{as} = e^{-x} \left( e^{xz} h \frac{z-1}{h-1} \right)_{z=1}. \quad (29)$$

Aus den Definitionen der Funktionen  $h$  und  $k$ , Gl. (12) ergeben sich nun allgemein die folgenden Beziehungen für  $z = 1$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1-h}{z-1} &= -\frac{dh}{dz} = \int_0^\infty \xi p_1(\xi) d\xi = \bar{\xi} \\ \frac{d}{dz} \left( \frac{1-h}{z-1} \right) &= -\frac{1}{2} \frac{d^2 h}{dz^2} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \xi^2 p_1(\xi) d\xi = -\frac{1}{2} \bar{\xi}^2 \\ k &= \int_0^\infty c(\xi) p_1(\xi) d\xi = \bar{c} \\ \frac{dk}{dz} &= -\int_0^\infty \xi c(\xi) p_1(\xi) d\xi = -\bar{c} \bar{\xi} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Dies sind alles Mittelwerte, die für den Einzelstoß kennzeichnend sind. Setzt man sie in die ausdifferenzierten Ausdrücke (29) ein, so erhält man schließlich  $P_{as} = 1/\bar{\xi}$  und damit

$$\frac{B^2(x)_{as}}{2\lambda^2} = \frac{1}{1-\bar{c}} \left[ \frac{x}{\bar{\xi}} + \frac{\bar{\xi}^2}{\bar{\xi}^2} - \frac{\bar{c} \bar{\xi}}{\bar{\xi}(1-\bar{c})} \right]. \quad (31)$$

Diese asymptotische Bremsformel hat allgemeine Gültigkeit, unabhängig von den speziellen Stoßgesetzen, sofern nur die Funktionen  $p_1(\xi)$  und  $c(\xi)$  unabhängig von der Geschwindigkeit sind.

Man sieht, daß zu dem Ausdruck (28) in nächster Näherung noch ein konstantes Glied hinzukommt. Ein solches wurde a. a. O. (Gl. (38)) schon ohne Berücksichtigung der Kopplung zwischen Streuwinkel und Energieverlust gefunden; in entsprechender Näherung ergab sich dort (übrigens auf ganz anderem Wege)

$$\frac{B^2(x)_{as}}{2\lambda^2} = \frac{1}{1-\bar{c}} \left( \frac{x}{\bar{\xi}} + \frac{\bar{\xi}^2}{\bar{\xi}^2} - \frac{\bar{c}}{1-\bar{c}} \right). \quad (32)$$

Der Unterschied liegt in dem letzten „Kopplungsglied“ von (31). Man erkennt, daß durch die Kopplung die Bremslänge um einen konstanten Betrag vergrößert wird, wenn beim Einzelstoß  $\bar{c} \bar{\xi}$  kleiner als  $\bar{c} \bar{\xi}$  ist, und umgekehrt.



Mit den speziellen Funktionen  $p_1$  und  $c$ , die nach (1) für den elastischen, schwerpunktsisotropen Stoß gelten, berechnet man nach (30)

$$\bar{\xi} = 1 - \frac{\beta l}{1 - \beta}; \quad \bar{\xi}^2 = 2\bar{\xi} - \frac{\beta l^2}{1 - \beta};$$

$$\bar{c} = \frac{2}{3M}; \quad c\bar{\xi} = \frac{4}{3} + \frac{10}{9M} - \frac{2}{3}(M+2)\bar{\xi}.$$

Führt man dies in (31) ein, so wird nach einfacher Umrechnung

$$\frac{B^2(x)_{as}}{2\lambda^2} = \frac{1}{1-\bar{c}} \left[ \frac{x}{\bar{\xi}} + \frac{\bar{\xi}^2}{\bar{\xi}^2} + \frac{1}{3(1-\bar{c})} \left( 4 + \frac{4}{3\bar{c}} - \frac{4+5\bar{c}}{\bar{\xi}} \right) \right]. \quad (33)$$

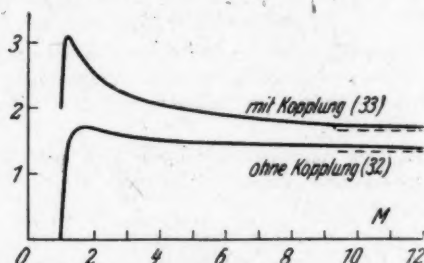


Abb. 4. Das konstante Glied der asymptotischen Bremsformeln (33) und (32) als Funktion der streuenden Masse

In Abb. 4 ist zum Vergleich das von  $x$  unabhängige Glied von (33) und (32) als Funktion der streuenden Masse  $M$  dargestellt. Für sehr große  $M$  gehen (33) und (32) über in

$$\frac{B^2(x)_{as}}{2\lambda^2} = \left( \frac{M}{2} + \frac{2}{3} \right) x + \frac{5}{3} \quad \text{für } M \gg 1 \quad (34)$$

$$\frac{B'^2(x)_{as}}{2\lambda^2} = \left( \frac{M}{2} + \frac{2}{3} \right) x + \frac{4}{3} \quad \text{für } M > 1. \quad (35)$$

Abb. 4 zeigt, daß mit (34) praktisch schon bei Massen  $M \geq 10$  gerechnet werden kann.

### Schlußbemerkung

Der a. a. O. behandelte kopplungsfreie Fall ist als Sonderfall in den obigen Rechnungen enthalten. Er entsteht, indem man  $c(\xi) = \text{const.} = \bar{c}$  setzt. Hiermit erhält man leicht wieder alle früheren Ergebnisse, wobei das Rechenverfahren hier ein anderes ist. Insbesondere läßt sich in diesem Falle die asymptotische Näherung (32) leicht noch einen Schritt weiter treiben. Es wird  $k = \bar{c}h$ , damit entsteht in (24) ein weiterer reeller Pol, der zu berechnen ist aus  $\bar{c}h = 1$ . Dieser Pol ist als nächster bei der Integration zu berücksichtigen; dann entsteht, über (32) hinaus, noch das exponentielle Zusatzglied in der asymptotischen Formel (a. a. O. Gl. (38)), das dort durch eine umständlichere Rechnung gefunden wurde.

Heidelberg, Physikalisches Institut der Universität und Institut für Physik im Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

(Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1947.)

## **Bemerkungen über Lumineszenz von Ionenkristallen**

Von James Franck

(Mit 1 Abbildung)

### **Inhaltsübersicht.**

1. Daß bei Einfangen von Elektronen in Fallen des Kristallgitters keine Lichtemission beobachtbar ist, wird erklärt in Analogie zur strahlungslosen inneren Umwandlung von Anregungsenergie des Elektronensystems komplexer Moleküle in atomare Schwingungsenergie.
2. Die Leuchtfähigkeit von aktiven Zentren wird gedeutet durch schwache Kopplung eines Elektronenüberganges in molekularen Komplexen mit dem Schwingungssystem des Kristallgitters.
3. Es werden Gründe für die Annahme gegeben, daß die Anregung der Phosphoreszenz in aktiven Komplexen durch den Prozeß der sensibilisierten Fluoreszenz erfolgt, bei der die praktisch strahlungslose Wiedervereinigung eines Elektrons mit einem Gitterbaustein die Sensibilisierung hervorruft.
4. Die obigen Überlegungen werden herangezogen für die Erklärung des Verhaltens von Tl-Alkalihalid-phosphoren.

Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen in Ionenkristallen sind durch die zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen der letzten Jahrzehnte weitgehend geklärt worden. Jedoch ist die Deutung einiger prinzipieller Probleme noch umstritten. Zum Beispiel bestehen Auffassungsverschiedenheiten über die Deutung der Tatsache, daß in reinen Kristallen Elektronenanregungsenergie völlig für strahlungslose Übergänge in den Grundzustand verwandt wird, während bei den aktivierenden Verunreinigungen strahlende Übergänge mit guter Ausbeute auftreten. Ferner bestehen gewisse Schwierigkeiten in der Theorie der Übertragung der Anregungsenergie vom Kristallgitter des Grundmaterials auf die aktiven Zentren. Für die Diskussion dieser Fragen mag ein Vergleich zwischen dem optischen Verhalten der Kristalle und dem von vielatomigen Molekülen von Nutzen sein. Wir bringen daher eine kurze Zusammenstellung der allgemeinen Prinzipien, die für die Verwendung von Anregungsenergie in vielatomigen Molekülen gelten.

Wenn vielatomige Moleküle Licht absorbieren, so kann die Anregungsenergie für Lichtemission benutzt werden. Man beobachtet Fluoreszenz oder Phosphoreszenz (wenn metastabile Zustände eine Rolle spielen) oder auch sensibilisierte Fluoreszenz. An Stelle der Lichtemission kann die absorbierte Energie für photochemische Prozesse benutzt werden, z. B. für Prädissoziation oder für Tautomerisation oder für Reaktionen mit Stoßpartnern. Schließlich kann die Elektronenanregungsenergie auch im Innern des angeregten Moleküls in Wärmebewegung

überg  
energ  
D  
mitei  
atom  
weser  
Elekt  
atom  
allein  
sonde  
disso  
Es g  
külen  
külen  
Absto  
dami  
erlau  
Zust  
kann  
heits  
ist, u  
lich  
zierte  
Kern  
der d  
gieü  
sche  
Umw  
dem  
I  
tisch  
die  
durch  
Schw  
was  
man  
wan  
Deut  
nach  
kom  
Kop  
syste  
1  
stor  
für  
2  
3  
tron  
lich  
114.

übergeführt werden durch den Prozeß der sogenannten Umwandlung von Elektronenenergie in atomare Schwingungsenergie<sup>1)</sup>.

Die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit der eine oder andere dieser miteinander in Wettbewerb stehenden Prozesse eintreten kann, sind bei den vielatomigen Molekülen prinzipiell die gleichen wie bei den zweiatomigen. Der einzige wesentliche Unterschied besteht darin, daß in den vielatomigen Molekülen die Elektronenübergänge mit einer großen Zahl verschiedener Eigenschwingungen des atomaren Kernsystems gekoppelt sein können. Dieser Faktor beeinflusst nicht allein in bekannter Weise die Struktur der Absorptions- und Emissionsspektren, sondern auch die Wahrscheinlichkeit für die strahlungslosen Übergänge der Prädissoziation, der photochemischen Umwandlungen und der inneren Umwandlung. Es genügt als Beispiel, den Vorgang der Prädissoziation in komplizierten Molekülen<sup>2)</sup> kurz in Erinnerung zu bringen. Prädissoziation in zweiatomigen Molekülen erfolgt bekanntlich, wenn die Potentialkurve des angeregten Zustandes eine Abstoßungskurve schneidet und wenn genug Schwingungsenergie vorhanden ist, damit der Schnittpunkt erreicht wird. Wenn der strahlungslose Übergang ein erlaubter ist, so erfolgt er nach einer atomaren Halbschwingung im angeregten Zustand, d. h. nach etwa  $10^{-13}$  Sekunden. Bei vielatomigen Molekülen dagegen kann die Schwingungsenergie im angeregten Zustand in den verschiedensten Freiheitsgraden sich befinden. Wenn die Gesamtenergie der Schwingungen groß genug ist, um eine Prädissoziation einer Bindung zu ergeben, so wird eine Zeit, die wesentlich größer ist als die Dauer einer Schwingung, verstreichen, bis in der komplizierten Lissajous-Bewegung der miteinander gekoppelten Schwingungen alle Kerne den kritischen Punkt des polydimensionalen Potentialgebirges erreichen, der dem angeregten und dissoziierten Zustand gemeinsam ist. Je größer der Energieüberschuß im atomaren Schwingungssystem ist, um so schneller wird der kritische Punkt erreicht, und um so eher erfolgt Prädissoziation. Auch für die innere Umwandlung muß ein solcher kritischer Punkt erreicht werden, der in diesem Falle dem Potentialgebirge des angeregten und normalen Zustands gemeinsam angehört.

Das Nichtauftreten von Fluoreszenz in reinen Ionenkristallen ist öfters theoretisch behandelt worden. Meistens ist Peierls Theorie angewandt worden, in der die Wahrscheinlichkeit ausgerechnet<sup>3)</sup> wird, daß Elektronenanregungsenergie durch Stöße zweiter Art (sogenannte Vielfachstöße) in eine große Zahl von Ionen-Schwingungsquanten überführt wird. Im Prinzip ist das nicht viel anders, als das, was man bei komplizierten Molekülen innere Umwandlung nennt. Jedoch gewinnt man Anschaulichkeit und — wegen der großen Häufigkeit, mit der innere Umwandlung in vielatomigen Molekülen auftritt — ein größeres Zutrauen in die Deutung, wenn man die Überführung von Anregungsenergie des Elektronensystems nach demselben Verfahren behandelt, das Teller<sup>1)</sup> für die innere Umwandlung in komplizierten Molekülen angewandt hat. Dazu ist es wesentlich, daß man die Koppelung des Elektronenübergangs mit dem ganzen komplizierten Schwingungssystem berücksichtigt. Sie bewirkt, daß der Punkt im polydimensionalen Energie-

<sup>1)</sup> E. Teller, J. phys. Chem. **41**, 109 (1937); vgl. auch: J. Franck und R. Livingston, J. chem. Physics **9**, 184 (1941) und J. Franck und H. Sponer, Gedächtnisband für Viktor Henri (im Druck).

<sup>2)</sup> J. Franck, H. Sponer und E. Teller, Z. physik. Chem. B. **18**, 88 (1932).

<sup>3)</sup> Für Literatur der älteren Arbeiten vgl. z. B. N. F. Mott und R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Glarendon Press, Oxford England, 1940; ferner F. Möglich und R. Rompe, Z. Physik **120**, 741 (1943) und N. Riehl und M. Schoen ebenda **114**, 682 (1939).

diagramm, an dem der strahlungslose Übergang erfolgt, erst nach äußerst komplizierten Kernbewegungen und Fluktuationen der Schwingungsenergie erreicht wird. Wir benutzen als Beispiel das Einfangen von Elektronen in Löcher, in denen ein Anion fehlt, ein Prozeß, durch den die Farbzentren gebildet werden. Auf diesen Fall versuchen Mott und Gurney<sup>3)</sup> die Vorstellungen von Hippel<sup>3)</sup> anzuwenden, der zuerst auf die Möglichkeit hingewiesen hat, daß die Potentialkurve des angeregten Zustands im Kristall die des Grundzustandes schneiden könne. Mott und Gurney glauben jedoch dieses Bild ablehnen zu müssen. Sie nehmen an, daß beim Hineinfallen eines Elektrons in das Loch nur symmetrische Schwingungen angeregt werden, die bei der Anwendung des ebenen Potentialdiagramms keinen Schnittpunkt mit der Potentialkurve des tieferen Zustandes und daher keinen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand hervorrufen können. In der Tat wird jedoch bei der starken Anregung von Schwingungsenergie, die beim Hineinfallen in das Loch entsteht, jede Schwingungsart mit jeder andern genügend gekoppelt, um die ursprüngliche Symmetrie, z. B. der Atmungsschwingung, völlig zu zerstören. Nach den Erfahrungen mit vielatomigen Molekülen muß man sich eher wundern, daß in Ionenkristallen in bestimmten Fällen Lichtemission zu erzielen ist, als über das Auftreten strahlungsloser Übergänge. Die Koppelung der Elektronenbewegung mit der Schwingung der Ionen in den Ionenkristallen ist naturgemäß sehr viel stärker als die Koppelung zwischen den Elektronen und den atomaren Bausteinen im komplizierten Molekül.

Das bringt uns zu dem Problem, warum Verunreinigungen im Kristall leuchtfähig sind, wenn sie auf irgendeine Weise in angeregte Zustände versetzt werden. Bei Ionen der seltenen Erden oder Uranylionen ist die Anregung und Emission durch Elektronenübergänge zwischen inneren, nicht voll besetzten Schalen bedingt. Da diese Übergänge durch die äußeren Elektronen weitgehend von der Umgebung abgeschirmt sind, so bietet ihre Fähigkeit zu fluoreszieren kein Problem. Es liegt nahe anzunehmen, daß auch die Elektronenübergänge in den Metallionen, die als Verunreinigungen in einem Ionenkristall Fluoreszenz und Phosphoreszenz ergeben, weniger stark mit der Umgebung gekoppelt sind, als die Ionen des Grundmaterials<sup>3)</sup>. Der Verfasser glaubt dagegen, daß die aktivierenden Metallionen mit den Anionen Komplexionen bilden, die nicht allein durch Coulombkräfte, sondern auch durch homöopolare Kovalenzbindungen zusammengehalten werden. Die Zentren bilden gewissermaßen Moleküle, die im Kristallgitter eingebettet sind. Die Phosphoreszenz erzeugenden Metallzusätze Cu, Zn, Mg und noch ausgesprochener Pb, Te, Sn haben die Eigenschaft, Komplexionen in wässriger Lösung zu bilden. Ihre Salze haben in Gasform (soweit sie untersucht sind) durchaus nicht die Potentialkurven der reinen Ionenmoleküle, wie sie die Alkalihalide besitzen. D. h. die Potentialkurven der angeregten Zustände verlaufen nicht flach und parallel zueinander, sondern haben tiefe Minima, die für eine starke Beteiligung von Austauschkräften sprechen. In ihren Kristallgittern haben sie keine konstanten Ionenradien, wie die Alkalihalide<sup>4)</sup>, und zeigen auch durch Farbänderungen bei der Bildung von Mischkristallen starke gegenseitige Beeinflussung der Ionen an<sup>5)</sup>. Fajans und andere fassen diese Einflüsse unter dem Sammelbegriff Polarisation zusammen, jedoch besteht wohl keine Auffassungsverschiedenheit darüber, daß Kovalenzbindung einen wesentlichen Einfluß dabei ausübt.

<sup>3)</sup> W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. 80, 137 (1931).

<sup>4)</sup> T. Barth und G. Lunde, Z. physik. Chem. 122, 293 (1926); weitere Literatur siehe ebenda.

Auß  
kula  
Tl, I  
Übe  
und  
mit  
wir  
einf  
Gitt  
V  
Hyp  
Phos  
sten  
Ents  
beha  
beso  
bewi  
Theo  
Stra  
förde  
posit  
erset  
Elek  
Gitt  
müss  
zum  
geste  
bis e  
dene  
tron  
wird  
dann  
daß  
von  
den  
Gru  
posit  
verli  
ist, s  
hat  
mit  
selte  
nich  
acht  
6)  
Z. ph  
P. P  
lovs  
7)  
phor

Äußerst überzeugende Beweise für die Annahme, daß die aktiven Zentren molekulare Ionenkomplexe bilden, bieten die Untersuchungen der Komplexionen des Tl, Pb und Sn in wässriger Lösung<sup>6</sup>). Sie bilden in Gegenwart von einem großen Überschuß von Halogenionen in der Lösung Komplexe, die fluoreszenzfähig sind, und sowohl ihr Absorptions- wie ihr Fluoreszenzspektrum ist praktisch identisch mit dem der Phosphoreszenzzentren im Gitter der Alkalihalogenide. Danach glauben wir berechtigt zu sein, die aktiven Zentren in den Phosphoren allgemein als relativ einfache Moleküle zu betrachten, deren Schwingungssystem wenig mit dem des Gitters des Grundmaterials gekoppelt ist.

Wenn man diese Deutung annimmt, so ist man zu einer Änderung der üblichen Hypothesen über die Art, wie die im Grundmaterial absorbierte Energie an das Phosphoreszenzzentrum übertragen wird, gezwungen. Jedoch wird man die meisten Vorstellungen der Theorie von Fränkel, Seitz und Gurney<sup>7</sup>) usw. für die Entstehung der mit lichtelektrischer Leitung verknüpften Phosphoreszenz beibehalten müssen. Die Theorie gibt so viele experimentelle Beobachtungen — insbesondere die der Pohlischen Schule — so gut wieder, daß ihre Grundannahmen als bewiesen gelten können. Wir zählen die für das Folgende wesentlichen Züge der Theorie kurz auf: Elektronen werden durch kurzwelliges Licht oder radioaktive Strahlung von den Anionen des Ionengitters losgerissen und ins Leitungsband befördert. Das zurückbleibende, neutral gewordene Anion wirkt im Gitter als ein positives Zentrum, da nunmehr ein negativer Gitterbaustein durch einen neutralen ersetzt ist; es wird kurz als positives Loch bezeichnet. Es kann wandern durch Elektronenaustausch mit Nachbaranionen. Da die das positive Loch umgebenden Gitterionen wegen der fehlenden Ladung ihre Gleichgewichtslage verschieben müssen, so wird das positive Loch nach kurzer Wanderung festgehalten, da die zum Elektronenaustausch nötige Resonanz durch die Lageänderung der Ionen gestört wird. Das Elektron in der Leitfähigkeitsbande kann ebenfalls wandern, bis es aus ähnlichen Gründen wie das positive Loch eingefangen wird. Stellen, an denen ein Anion fehlt, sind relativ tiefe Fallen für ein Elektron; solche mit Elektronen besetzte Fallen sind die Farbzentren. Durch thermische Schwankungen wird das Elektron früher oder später wieder aus der Falle befreit und kann sich dann vereinigen mit einem Partikel, dem ein Elektron fehlt. Es wird angenommen, daß dieses Partikel das Metallion im Phosphoreszenzzentrum ist, dem ein Elektron von einem positiven Loch fortgenommen ist. Das Metallion im Zentrum hat in den meisten Phosphoren eine niedrigere positive Ladung als die Kationen des Grundgitters. Es wirkt daher im Gitter als negatives Zentrum und zieht ein positives Loch an. Beim Zusammentreffen beider soll das Zentrum sein Elektron verlieren, so daß das freie Elektron, das wie oben erwähnt, aus einer Falle befreit ist, sich mit ihm vereinigt, wobei die Lichtausstrahlung erfolgt. Pringsheim<sup>7</sup>) hat darauf hingewiesen, daß die Annahme einer Wiedervereinigung eines Elektrons mit dem Phosphoreszenzzentrum nicht erklären kann, warum in den Zentren, die seltene Erden enthalten, Elektronen in inneren Schalen angeregt werden, die nicht direkt am Akte der Wiedervereinigung beteiligt sind, und daß ferner die beobachteten Emissionslinien der inneren Übergänge dieser Ionen für einen Ionisations-

<sup>6</sup>) H. Fromherz, Z. Physik 68, 233 (1931); H. Fromherz und Kun-How-Lin, Z. physik. Chem. A. 153, 321 (1931); R. Hilsch, Proc. phys. Soc. B. 49, 40 (1937); P. Pringsheim und R. Vogels, Physica 7, 225 (1940); E. B. Gordon und A. A. Shishlovsky, Acta Physicochimica 13, 247 (1940).

<sup>7</sup>) P. Pringsheim, Diskussionsbemerkung Symposium über Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Cornell University 1947.



zustand sprechen, der der normalen Wertigkeit der seltenen Erden entspricht. Ferner ist es schwer verständlich, daß ein positives Loch nahe genug an den aktivierenden Komplex heranwandern kann, um ihm ein Elektron fortzunehmen. Die Wanderung des Loches ist von Resonanz abhängig, und diese liegt nicht vor in der direkten Nachbarschaft des Komplexes wegen der durch seine Anwesenheit bedingten Gitterstörungen. Nach den Erfahrungen der Gasentladungen nimmt ein Ion, zu dessen Bildung ein größerer Energiebetrag notwendig war, als die Ionisierungsarbeit eines mit ihm zusammenstoßenden Atoms, diesem ein Elektron fort, jedoch geschieht das nur im Zusammenstoß, d. h. wenn sich die Stoßpartner unmittelbar berühren.

Die genannten Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man folgende Annahmen einführt: Das freie Elektron vereinigt sich mit einem positiven Loch, das

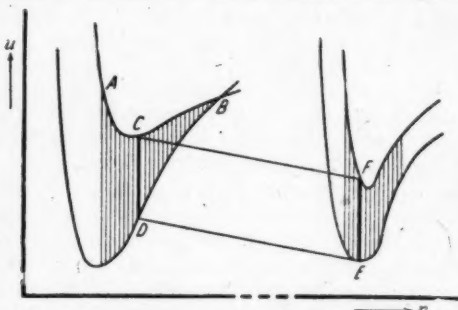


Abb. 1. Schematische Potentialdiagramme zur Veranschaulichung der Anregung eines aktiven Zentrums (rechts) durch eine praktisch strahlungslose Wiedervereinigung eines Anlons mit seinem Elektron (links)

sich im Abstand von einigen Angström von einem Phosphoreszenzzentrum befindet. Die bei diesem Prozeß freiwerdende Energie wird auf das Phosphoreszenzzentrum durch sensibilisierte Fluoreszenz übertragen, obgleich die Wiedervereinigung mit dem Loch anscheinend strahlungslos erfolgt. Wie oben erwähnt, ist der Prozeß der inneren Umwandlung von Elektronenanregungsenergie streng genommen nicht ein völlig strahlungsloser Prozeß, da der angeregte Zustand eine gewisse Zeit existiert, bis der kritische Punkt für den strahlungslosen Übergang erreicht ist. Nehmen wir z. B. an, daß diese Lebensdauer des Anregungszustandes  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  sec dauert, so wird etwa  $\frac{1}{1000}$ – $\frac{1}{10000}$  aller Moleküle ausstrahlen können, während 99,99% der angeregten Moleküle ihre Energie in Wärme überführen. Während der äußerst kurzen Lebensdauer des Anregungszustandes wird wegen der komplizierten Kernbewegung Licht aller Wellenlängen von einer kurzwelligen Grenze an, bis zu sehr langen Wellenlängen emittiert; oder anders gesagt, das Elektron im Anregungszustand entspricht einem Resonator, der seine Frequenz von einer oberen Grenze bis zu einer sehr niedrigen Frequenz ständig ändert. Man kann das im ebenen Potentialdiagramm anschaulich machen (siehe die linke Hälfte der Abbildung.). Beim Beginn der Wiedervereinigung wird wie üblich zuerst ein hoch angeregter, stark schwingender Zustand entstehen, der vom Kontinuum nur um einen sehr kleinen Energiebetrag (ein Betrag von der Größenordnung eines Schwingungsquants eines Gitterions) entfernt ist. Das Elektron wird dann z. B. den Punkt A der oberen Potentialkurve erreichen. Dann entspricht es einem Resonator, dessen Energie  $h\nu$  durch den senkrechten Abstand zum Minimum des Grundzustandes wiedergegeben wird. Auf dem Wege zum kritischen Punkt B wird der senkrechte Abstand von der Potentialkurve des Grundzustandes immer kleiner, bis er bei B (praktisch) verschwindet. Der korrespondierende Elektronenresonator verringert daher dauernd seine Frequenz bis zum Moment des Über-

gangs bildungsströmungso be gar n erfol wird linke Scha Nach Mole regte lichk prim ande Befu Wei bei l aldeh Mole zeich zuläs tragu D auf l dener vorlie Mitat Leitf Verfa haup den l Licht Thal phor merke größ liche quad Theo die v sind, scher und Vog in de



ganges auf die untere Potentialkurve am Punkte *B*. Die rechte der Hälfte der Abbildung symbolisiere das Potentialdiagramm des Komplexes, dessen Haupt-Absorptionsfrequenz den Übergang von *E* zu *F* herbeiführt. Ist der Komplex einige Angström entfernt von dem sich wiedervereinigenden Paar-Elektron — positives Loch, — so besteht eine große Wahrscheinlichkeit, daß bei der Wiedervereinigung der Punkt *B* gar nicht erreicht wird, daß vielmehr ein strahlungsloser Übergang von *C* nach *D* erfolgt, wobei die Energie für die Anregung *EF* im rechten Diagramm verwandt wird, die in ausgezeichnete Resonanz steht mit dem Resonator am Punkte *C* des linken Diagramms. Naturgemäß ist die Anregung innerer, teilweise unbesetzter Schalen bei diesem Prozeß gerade so möglich wie die Anregung äußerer Elektronen. Nach der Erfahrung über sensibilisierte Fluoreszenz für einatomige und vielatomige Moleküle hat bei guter Resonanz die Energieübertragung vom ursprünglich angeregten Elektronensystem auf das sekundär angeregte eine sehr große Wahrscheinlichkeit auch über Abstände von 6—8 Å. Auch eine Übertragung von einem primär angeregten Elektronensystem, das selbst keine Fluoreszenz zeigt, auf ein anderes ist nicht nur theoretisch möglich, sondern es gibt auch experimentelle Befunde, die kaum anders zu deuten sind als durch sensibilisierte Fluoreszenz. Weissman<sup>9)</sup> hat starke Anregung der inneren Übergänge des Europiums gefunden bei Bestrahlung organischer Europiumverbindungen, wie z. B. Europiumsalicylaldehyd. Er hat ferner gezeigt, daß die Primäranregung im organischen Teil der Moleküle erfolgt, der selbst keine Fluoreszenzfähigkeit besitzt. Weissman bezeichnet den Vorgang als „intramolecular energy transfer“, jedoch erscheint es uns zulässig zu sein, diesen allgemeinen Begriff durch den speziellen der Energieübertragung durch sensibilisierte Fluoreszenz zu ersetzen.

Die früher erwähnte allgemeine Theorie<sup>8)</sup> der Kristallphosphore bezieht sich auf Fälle, in denen lichtelektrische Leitung eine Rolle spielt. Es gibt Fälle, bei denen vielleicht keine oder zum mindesten nur sehr geringe Elektronenleitung vorliegt. Ein besonders ausführlich studiertes Beispiel ist der von Pohl und seinen Mitarbeitern studierte Thallium-Alkalihalidphosphor. (In Göttingen wurde keine Leitfähigkeit beobachtet, während in einer neueren Arbeit von Kato<sup>9)</sup>, die dem Verfasser nur durch ein Referat zugänglich war, das Auftreten von Leitung behauptet wird). Der Thallium-Alkalihalidphosphor unterscheidet sich ferner von den bisher besprochenen dadurch, daß  $\delta$  Lichtemissionen angeregt werden durch Licht, das in den Phosphoreszenzzentren selbst absorbiert wird. Bei geringeren Thallohalidkonzentrationen wird nur Fluoreszenz beobachtet, während Phosphoreszenz mit steigender Konzentration allmählich hinzukommt. Sie wird erst merklich, wenn die Größenordnung des Thalliumzusatzes um ein hohes Vielfaches größer ist als die der Zusätze, die zur Erzeugung von Phosphoreszenz bei den üblichen Phosphoren verwandt werden. Die Phosphoreszenzausbeute steigt etwa quadratisch mit der Thalliumkonzentration. Seitz hat eine ins einzelne gehende Theorie für diesen Phosphor entwickelt, die jedoch trotz mancher Überlegungen, die von allgemeinem Interesse für die Deutung von Phosphoreszenzerscheinungen sind, als überholt angesehen werden muß. Seitz hat anscheinend die Fromherz'schen Arbeiten<sup>6)</sup> über Komplexbildung der Thalloionen in Lösung nicht gekannt, und er konnte nichts wissen über die Untersuchungen von Pringsheim und Vogels<sup>7)</sup> und von Gordon und Shishlovsky<sup>6)</sup> (die erst später erschienen sind), in denen die Fluoreszenz der Ionenkomplexe in Lösung studiert wurde. Das für

<sup>8)</sup> S. J. Weissman, J. chem. Physics 10, 214 (1942).

<sup>9)</sup> S. Kato, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 41, 95 (1943).

uns wichtige Resultat dieser Arbeiten ist, daß die Ionenkomplexe, die sich bei einem großen Überschuß von Halogenionen im Wasser bilden, sowohl in ihrem Absorptionsspektrum wie im Fluoreszenzspektrum sich praktisch nicht unterscheiden von den Spektren der in Alkalihalid eingebetteten Komplexe. Die Komplexionen in Lösung sind (wie auch Pringsheim annimmt) sicherlich auch teilweise durch Kovalenz gebunden und daher müssen es auch die in den Kristallen befindlichen sein. Dann aber ist es nicht zulässig, mit Seitz die Elektronenübergänge im Komplex entweder als Übergänge im Elektronensystem des Kations oder des Anions zu bezeichnen; das ist nur in den reinen Ionenverbindungen, z. B. den Alkalihaliden erlaubt. Wenn Kovalenz vorliegt, so gehören die Übergänge zum Elektronensystem, das beiden Ionen gemeinschaftlich angehört. Zur Erklärung des Ansteigens der Phosphoreszenzintensität mit angenähert dem Quadrat des Thalliumgehalts der Phosphore führt Seitz die Hypothese ein, daß je zwei durch Kovalenz zusammengehaltene Thallium-Ionen für das Auftreten der Phosphoreszenz verantwortlich seien. Es scheint aber wenig wahrscheinlich, daß sich die Struktur der Komplexe der Doppelionen so wenig von denen der Einzelionen unterscheiden sollte, daß dabei die Absorptions- und Emissionsspektren unverändert bleiben.

Die Lösung des Problems mag in ganz anderer Richtung zu suchen sein. Es scheint z. B. möglich, daß das die Phosphoreszenzzentren umgebende verzerrte Gitter der Alkalihalide für das Auftreten der Phosphoreszenz bei hohen TI-Konzentrationen verantwortlich ist. Das verzerrte Gebiet in der Nachbarschaft der Zentren mag einige Ionenlagen tief sein, so daß bei den verwendeten TI-Konzentrationen sich die gestörten Gebiete teilweise überdecken können. In gestörten Gittern ist bekanntlich die Gitterenergie kleiner als im idealen Gitter und daher hat man das Auftreten eines langwelligen Ausläufers der Hauptabsorptionsbande der Alkalihalide mit dem Vorhandensein von Störstellen im Gitter in Zusammenhang gebracht. Die Absorptionsbanden der Phosphoreszenzzentren, die für Phosphoreszenzanregung nutzbar sind, liegen im Wellenlängengebiet des langwelligen Ausläufers der Hauptbande des Gitters und überlagern ihn zum Teil. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß Anregungsenergie des TI-Komplexes in Resonanz steht mit Elektronenübergängen im gestörten Gitter. Daher kann die Absorption von Licht im TI-Zentrum teils dazu verwandt werden, um Elektronenübergänge im Gitter hervorzurufen, während umgekehrt strahlungslose Übergänge von angeregten Zuständen zum Grundzustand im gestörten Gitter Elektronenübergänge im Phosphoreszenzzentrum induzieren können, die Lichtemission des Zentrums verursachen. Phosphoreszenz tritt nach dieser Auffassung auf, wenn der strahlungslose Rück-Prozeß im Gitter eine längere Zeit nach der Anregung erfolgt. Es spielt dabei keine Rolle, ob die Gitteranregung langlebig ist, wegen sehr ausgesprochener Metastabilität (wobei man an die von Hippel, Seitz und Mott und Gurney<sup>2)</sup> diskutierten Fälle von Metastabilität denken sollte, die durch Kernverschiebung nach dem Franck-Condon-Prinzip entstehen), oder ob eine Ionisation mit sehr kleinem Schubweg des befreiten Elektrons vorliegt. Weitere Experimente sind nötig, um das zu entscheiden. Die Möglichkeiten sind hier nur erwähnt, um zu zeigen, daß es durchaus möglich ist, daß auch bei der Anregung von TI-Alkalihalid-phosphoreszenz der Prozeß der sensibilisierten Fluoreszenz eine Rolle spielt.

Chicago, Department of Chemistry, University of Chicago.

(Bei der Redaktion eingegangen am 1. Januar 1948).

## Die Wellengleichung für dispergierende Medien

Von Karl F. Herzfeld

In einem Medium, dessen Leitfähigkeit null und dessen magnetische Permeabilität eins ist, wird die Gleichung für die Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen gewöhnlich geschrieben:

$$\Delta \mathfrak{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = 0.$$

Falls in dem Medium Dispersion besteht, schreibt man die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  als abhängig von der Frequenz. Es ist aber nicht ganz folgerichtig, in der Dielektrizitätskonstante eine bestimmte Zeitabhängigkeit vorauszusetzen (nämlich einfach harmonische Abhängigkeit von der Zeit mit gegebener Frequenz) und trotzdem eine partielle Differentialgleichung mit der Zeit als einer der unabhängigen Variablen zu schreiben. Die vorliegende Notiz hat den Zweck zu zeigen, wie dieser Schönheitsfehler vermieden werden kann.

Wir machen die folgenden Annahmen:

I. Das Medium hat die magnetische Permeabilität eins.

II. Das Medium hat eine Leitfähigkeit  $\sigma$ , die dem Feld ohne Zeitverlust folgt

$$j = \sigma \mathfrak{E}. \quad (\text{II})$$

III. Es sind keine wahren Ladungen vorhanden. Unter diesen Annahmen folgt aus Maxwells Gleichungen in allgemeinsten Form

$$-\text{grad div } \mathfrak{E} + \Delta \mathfrak{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} D - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\text{div } D = 0. \quad (2)$$

Die Verschiebung  $D$  ist mit dem Feld  $\mathfrak{E}$  und der Polarisierung  $\mathfrak{P}$  durch die Gleichung verknüpft

$$D = \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P}. \quad (3)$$

IV. Wir nehmen an, daß das erregende Feld  $\mathfrak{E}'$  nach Lorentz-Lorenz gegeben ist als

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}. \quad (\text{IV})$$

Drei weitere, vereinfachende Annahmen werden vorläufig gemacht (und später verallgemeinert).

V. Die Polarisierung besteht aus zwei Teilen

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_1 + \mathfrak{P}_2. \quad (\text{V})$$

VI.  $\mathfrak{P}_1$  folgt dem erregenden Feld ohne Zeitverlust

$$4\pi \mathfrak{P}_1 = \alpha \mathfrak{E}'. \quad (\text{VI})$$

Wenn die Dielektrizitätskonstante bei hohen Frequenzen mit  $\epsilon_\infty$  bezeichnet wird, so ist

$$\alpha = 3 \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}.$$

VII.  $\mathfrak{P}_2$  ist durch eine einzige Art von (einfach harmonischen) Oszillatoren verursacht und genügt der Gleichung

$$m \ddot{\mathfrak{P}}_2 + b \dot{\mathfrak{P}}_2 + k \mathfrak{P}_2 = N e^2 f \mathfrak{E}', \quad (\text{VII})$$

wo  $N$  die Zahl der Oszillatoren in der Raumeinheit und  $f$  die Oszillatorstärke ist.

Man bezeichne als  $L'$  den Operator

$$\frac{m}{4\pi e^2 f N} \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{b}{m} \frac{\partial}{\partial t} + k \right) = L',$$

so daß

$$L' (4\pi \mathfrak{P}_2) = \mathfrak{E}'. \quad (4)$$

Einsetzen von V in VI gibt

$$\mathfrak{E}' = \frac{\mathfrak{E}}{1 - \frac{\alpha}{3}} + \frac{1}{3} \frac{4\pi \mathfrak{P}_2}{1 - \frac{\alpha}{3}}. \quad (5)$$

Aus (4) und (5) folgt dann, unter Berücksichtigung von (V), (VI) und (VII)

$$L (4\pi \mathfrak{P}_2) = \mathfrak{E} \quad (6)$$

mit

$$L = \left( 1 - \frac{\alpha}{3} \right) L' - \frac{1}{3} = \frac{m}{4\pi e^2 f_e N} \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{b}{m} \frac{\partial}{\partial t} + 4\pi^2 \nu_0^2 \right), \quad (7)$$

worin  $f_e = f \frac{3}{3-\alpha}$  die effektive Oszillatorstärke ist und  $\nu_0$  die Absorptionsfrequenz im Medium, durch die Wechselwirkung gegenüber der Frequenz des freien Oszillators verschoben:

$$4\pi^2 \nu_0^2 = \frac{k}{m} - \frac{4\pi e^2 f_e N}{3}. \quad (7')$$

$L$  kann im Wesentlichen aus direkt beobachtbaren Größen aufgebaut werden.

Man definiere ferner

$$L'' = \frac{3+2\alpha}{3-\alpha} L + \frac{3}{3-\alpha} = \epsilon_\infty L + \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}. \quad (8)$$

Dann ist

$$L'' (4\pi \mathfrak{P}_2) = D. \quad (8')$$

Ferner hat man

$$\mathfrak{E} = \frac{3-\alpha}{3+2\alpha} D - \frac{3}{3+2\alpha} 4\pi \mathfrak{P}_2 = \frac{1}{\epsilon_\infty} D - \frac{\epsilon_\infty + 2}{3\epsilon_\infty} 4\pi \mathfrak{P}_2. \quad (9)$$

Man setze nun (9) in (1) ein, multipliziere mit  $\epsilon_\infty$  und benutze (2).

$$\begin{aligned} & \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \text{grad div } (4\pi \mathfrak{P}_2) + \Delta \left( D - \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} 4\pi \mathfrak{P}_2 \right) - \frac{\epsilon_\infty}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} \\ & - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left( D - \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} 4\pi \mathfrak{P}_2 \right) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Man wende endlich den Operator  $\frac{1}{\epsilon_\infty} L''$  auf (10) an, beachte (2) und (8'), dann erhält man die Wellengleichung

$$L \left[ AD - \frac{\epsilon_\infty}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial D}{\partial t} \right] - \frac{\epsilon_\infty + 3}{2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = 0 \quad (11)$$

$$\operatorname{div} D = 0. \quad (2)$$

Falls  $D$  eine einfach harmonische Funktion der Zeit ist, ist (11) mit der üblichen Gleichung identisch. (11) ist aber auch bei beliebiger Zeitabhängigkeit anwendbar.

Falls nun die Annahmen V, VI, VII verallgemeinert werden, treten die folgenden Aussagen an ihre Stelle: Es existieren  $n$  Oszillatorenarten.

$$V'. \quad \mathfrak{P} = \sum \mathfrak{P}_j.$$

VI'. Zu jedem Oszillatorsystem, charakterisiert durch ein  $\mathfrak{P}_j$ , gehört eine Gleichung

$$L'_j (4\pi \mathfrak{P}_j) = \mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} = D - \frac{2}{3} 4\pi \mathfrak{P}. \quad (12)$$

Man definiere die Operatoren

$$G_j = \text{Produkt aller } L'_i\text{-Operatoren außer } L'_j$$

$$G = \sum_j G_j$$

$$\Pi L' = \text{Produkt aller } L'_i = L'_j G_j.$$

Man operiere nun mit  $G_j$  an (12) und erhält

$$(\Pi L') (4\pi \mathfrak{P}_j) = G_j D - \frac{2}{3} G_j (4\pi \mathfrak{P}). \quad (13)$$

Man summiere über alle  $j$  und erhält

$$(\Pi L') (4\pi \mathfrak{P}) = G D - \frac{2}{3} G (4\pi \mathfrak{P}). \quad (14)$$

Gleichung (1) nimmt die Form an

$$\operatorname{grad} \operatorname{div} 4\pi \mathfrak{P} + \Delta (D - 4\pi \mathfrak{P}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} (D - 4\pi \mathfrak{P}) = 0. \quad (15)$$

Man wendet den Operator  $\Pi L' + \frac{2}{3} G$  auf (15) an und findet

$$\left( \Pi L' - \frac{1}{3} G \right) \left[ AD - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial D}{\partial t} \right] - \frac{G}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = 0. \quad (16)$$

Jede neue Oszillatorart erhöht die Ordnung der Gleichung um zwei. In der Quantentheorie scheint das hier vorgeschlagene Verfahren unmöglich, da es unmöglich erscheint, eine Differentialgleichung zu schreiben, die die augenblickliche Polarisation mit der augenblicklich herrschenden Feldstärke verknüpft, falls diese beliebig mit der Zeit sich ändert.

Washington D. C., Catholic University of America.

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1948.)

# Die Bestimmung der elastischen Konstanten optischer Gläser aus der Lichtbeugung an hochfrequent schwingenden Glaswürfeln

Von Clemens Schaefer und Ludwig Bergmann

(Mit 3 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Nach einem von den Verfassern angegebenen neuen optischen Verfahren werden die elastischen Konstanten von 155 optischen Gläsern untersucht. Die bei der Durchstrahlung eines hochfrequent schwingenden Glaswürfels mit sichtbarem Licht auftretende Beugungsfigur (Elastogramm) besteht aus zwei konzentrischen mit Interferenzpunkten besetzten Kreisen, deren äußerer von den transversalen und deren innerer von den longitudinalen Wellen im Glas herrührt. Das Verhältnis der beiden Kreisradien liefert direkt den Querkontraktionskoeffizienten, während zur Berechnung von Elastizitäts- und Torsionsmodul noch die Kenntnis der Dichte des Glases, der Anregungsfrequenz und der Apparatkonstanten notwendig ist. Die Genauigkeit der Messungen liegt bei  $\pm 1\%$ . Die besonderen Vorteile des Verfahrens sind:

1. Das Fehlen von Nachwirkungserscheinungen, da es sich um eine dynamische Methode handelt.
2. Die Möglichkeit in einer einzigen Messung sofort ein in sich geschlossenes System der elastischen Konstanten zu erhalten.
3. Die außerordentliche Schnelligkeit der Untersuchung, da die Messung an der fertigen Apparatur nur sehr wenig Justierarbeit und keine Glaskörper genau bekannter Dimensionen und bestimmter Gestalt erfordert.

## § 1

Die Messung der elastischen Konstanten von Gläsern ist ebenso wie die anderer isotroper Festkörper durch zwei verschiedene Methoden, das statische und das dynamische Verfahren, möglich. Z. B. läßt sich auf statischem Wege der Elastizitätsmodul  $E$  nach der von A. König<sup>1)</sup> angegebenen Methode aus der Durchbiegung eines an den Enden gelagerten und in der Mitte belasteten Stabes ermitteln, während sich der Torsionsmodul  $\mu$  aus der Verdrillung eines einseitig eingeklemmten runden Stabes ergibt. Der mit diesen beiden Konstanten durch die Gleichung  $\sigma = \frac{1}{2} \frac{E}{\mu} - 1$  verknüpfte Querkontraktionskoeffizient (Poissonsche Konstante), läßt sich außerdem mittels der von Cornu<sup>2)</sup> angegebenen Ausmessung der sattelförmigen Verwölbung einer gebogenen Platte mit einer

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 28, 108 (1886).

<sup>2)</sup> C. R. Acad. Sci. Paris 69, 333 (1869).



Interferenzanordnung ermitteln. Diese hier als Beispiel aufgeführten statischen Verfahren erfordern genau bearbeitete Probestücke des zu untersuchenden Materials. Insbesondere müssen die bei der Durchbiegung bez. Verdrehung benutzten Stäbe auf ihrer ganzen Länge genau gleichen Querschnitt haben und ihre Abmessungen müssen so exakt wie möglich ermittelt werden. Dies macht die Verfahren nicht nur umständlich und zeitraubend, sondern auch kostspielig. Ein weiterer Nachteil dieser statischen Verfahren besteht darin, daß sie mit elastischer Nachwirkung behaftet sind, was die Messungen und ihre Auswirkung erschwert. Von diesem letzteren Fehler sind die dynamischen Methoden eo ipso frei. Das hierher gehörende bekannteste Verfahren ist die Kundtsche Methode der Staubfiguren. Aus der Schwingungsfrequenz eines durch Reiben oder in modernerer Form mittels elektrostatischer oder piezoelektrischer Anregung zu Längsschwingungen angeregten Stabes oder Rohres läßt sich der Elastizitätsmodul, aus der Frequenz eines zu Torsionsschwingungen angeregten Stabes oder Rohres der Torsionsmodul ermitteln. Das an ein und demselben Stab ermittelte Frequenzverhältnis liefert allein bereits den Querkontraktionskoeffizienten. Erforderlich ist aber auch für diese Verfahren ein Stab oder ein Rohr aus dem zu untersuchenden Material; dies ist in vielen Fällen nicht ohne weiteres möglich oder teuer, z. B. wenn es sich um die Bestimmung der elastischen Konstanten optischer Gläser handelt, die ja normalerweise nicht in Stab- oder Rohrform hergestellt werden.

Hier bietet sich nun ein Ausweg durch Benutzung der von Debye und Sears<sup>3)</sup> sowie Lucas und Biquard<sup>4)</sup> gemachten Entdeckung, daß sich hochfrequente Schallwellen gegenüber Licht wie ein beugendes Gitter verhalten. Daraufhin haben bereits 1934 die Verfasser<sup>5)</sup> Kristalle und Gläser zu hochfrequenten Schwingungen angeregt und bei Durchstrahlung mit parallelem Licht den Laue-Diagrammen ähnliche Beugungsfiguren erhalten, aus denen sich auf Grund einer von Fues und Ludloff<sup>6)</sup> angegebenen Theorie die sämtlichen elastischen Konstanten der untersuchten Körper berechnen ließen; daher werden die von uns erhaltenen Beugungsbilder zweckmäßig als „Elastogramme“ bezeichnet. Im Falle des Glases, d. h. im Spezialfall des isotropen Körpers mit nur zwei unabhängigen elastischen Konstanten, unterscheidet sich dieses neue Verfahren von allen bisherigen dadurch, daß es bereits in einer einzigen Messung ein in sich konsistentes System der elastischen Konstanten liefert. Es zeigt sich, daß diese Bestimmung außerordentlich rasch und mit einer Genauigkeit durchführbar ist, die der anderer Methoden nicht nachsteht. Außerdem ist man natürlich auch hier wie bei allen dynamischen Verfahren frei von jeglicher Nachwirkungsstörung. Als besonderer Vorteil ist noch zu erwähnen, daß zur Messung nur ein Würfel oder Quader von etwa 2 cm Kantenlänge benötigt wird, der lediglich auf zwei gegenüberliegenden Seiten zwecks Durchsicht poliert sein muß; Form und Größe des Versuchsstückes haben dabei keinerlei Einfluß auf die Messung.

Im folgenden wird über die Grundlagen und die experimentelle Ausführung dieses Verfahrens berichtet und ein Überblick über die an optischen Gläsern erhaltenen Resultate gegeben. Bezüglich der Theorie sei auf die bereits oben erwähnte Arbeit von Fues und Ludloff verwiesen.

<sup>3)</sup> Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 18, 410 (1932).

<sup>4)</sup> J. Physique Radium 3, 464 (1932).

<sup>5)</sup> Sitz.-Ber. Berl. Akad., Phys.-math. Kl. X, 155 (1943); XII, 192 (1943); XIV, 222 (1935); Naturwiss. 22, 685 (1934) und 23, 799 (1935).

<sup>6)</sup> Sitz.-Ber. Berl. Akad., Phys.-math. Kl. XIV, 225 (1935).

## § 2

Das Prinzip der Anordnung ist kurz folgendes: In dem zu untersuchenden würfel- oder quaderförmigen Glaskörper werden durch eine mit einem Tropfen Öl angepreßte piezoelektrische Quarzplatte Eigenschwingungen hoher Frequenz erzeugt. Dadurch entsteht in dem Glas ein kompliziertes System elastischer Wellen und damit eine räumlich periodische Dichteverteilung. Schickt man nun durch den schwingenden Körper ein paralleles Lichtbündel, so wird es an diesem „Raumgitter“ elastischer Wellen nach wohldefinierten Richtungen hin abgelenkt, und man erhält bei seiner Vereinigung im Brennpunkt einer Linse eine charakteristische Beugungsfigur, eben das Elastogramm, wie Abb. 1 zeigt. Es besteht aus einer großen Zahl einzelner Interferenzpunkte, die auf zwei zum unabgelenkten zentralen

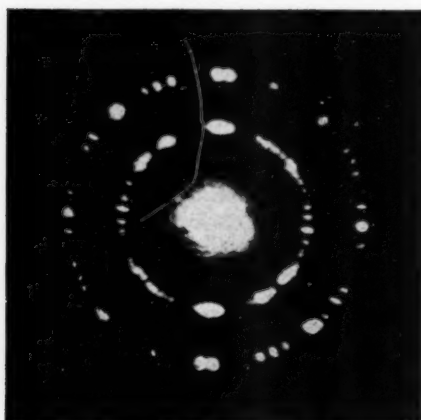


Abb. 1. Elastogramm von Glas

Lichtpunkt konzentrischen Kreisen angeordnet sind. Wie man sofort sieht, ist der Durchmesser des äußeren Kreises kleiner als der doppelte Durchmesser des inneren Kreises; es kann also der äußere Kreis nicht die zweite Beugungsordnung zum inneren Kreis darstellen; es handelt sich vielmehr bei dem ganzen Elastogramm nur um das Beugungsbild erster Ordnung. Es müssen sich daher in dem schwingenden Glaskörper zwei Systeme elastischer Wellen von verschiedener Wellenlänge d. h. also verschiedener Gitterkonstante ausbilden. Die Theorie zeigt, daß sie longitudinalen und transversalen Wellen entsprechen, die bekanntlich verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten und so

$$r = \nu l \lambda_{\text{opt}} \sqrt{\frac{\rho}{\lambda + 2\mu}} \quad (1) \quad \text{und} \quad R = \nu l \lambda_{\text{opt}} \sqrt{\frac{\rho}{\mu}} \quad (2).$$

Darin bedeuten  $\nu$  die Frequenz, mit der der Glaskörper schwingt,  $\lambda_{\text{opt}}$  die benutzte Lichtwellenlänge,  $l$  die Entfernung des Glaskörpers von der Bildebene,  $\lambda$  und  $\mu$  die sogenannten Laméschen Elastizitätskonstanten, von denen  $\mu$  mit dem Torsionsmodul identisch ist, und  $\rho$  die Dichte des Glases.

Aus den beiden obigen Gleichungen läßt sich zunächst der Querkontraktionskoeffizient  $\sigma$  direkt bestimmen. Bekanntlich ist  $\sigma$  mit den Laméschen Konstanten  $\lambda$  und  $\mu$  durch die Beziehung:

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

verknüpft, so daß sich

$$\sigma = \frac{1 - 2 \left( \frac{\nu}{R} \right)^2}{2 - 2 \left( \frac{\nu}{R} \right)^2} \quad (3)$$

ergibt. Für die Bestimmung der Querkontraktion braucht man also weder die Dichte  $\rho$ , noch die optische Wellenlänge  $\lambda_{\text{opt}}$ , noch den Abstand  $l$  von Glaskörper zu Bildebene, noch insbesondere die Anregungsfrequenz  $\nu$  zu kennen. Es ist lediglich die Ausmessung der Radien der beiden Beugungskreise erforderlich.

Gleichung (2) liefert für den Torsionsmodul  $\mu$  den Ausdruck

$$\mu = \frac{\nu^2 \lambda_{\text{opt}}^2 l^2 \rho}{R^4} \quad (4)$$

Zu seiner Bestimmung ist also abgesehen von den Apparatkonstanten die Kenntnis der Anregungsfrequenz  $\nu$  und der Dichte  $\rho$  notwendig. Der Elastizitätsmodul  $E$  berechnet sich dann aus  $\mu$  und  $\sigma$  nach der bekannten Beziehung:

$$E = 2\mu(1 + \sigma). \quad (5)$$

Soviel zu den Grundlagen des Verfahrens; auf die Frage, wieso auch an transversalen Wellen eine Beugung des Lichtes eintritt, obwohl diese keine Volumveränderung hervorrufen, soll hier nicht näher eingegangen werden. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß unabhängig von uns und fast gleichzeitig Hiedemann, Asbach und Hoesch<sup>7)</sup> ein ähnliches Verfahren zur Messung der elastischen Konstanten von Gläsern angegeben haben; sie erzeugen in einem Glaswürfel oder Quader mittels piezoelektrischer Anregung eine ebene Schallwelle und beobachten direkt das Gitter der beiden sich dabei ausbildenden elastischen Wellen, indem sie nacheinander mit gewöhnlichem und mit polarisiertem Licht bzw. mit polarisiertem Licht verschiedener Lage der Schwingungsrichtung arbeiten. Im Gegensatz zu unserem Verfahren sind dabei also mindestens zwei Aufnahmen bzw. Messungen erforderlich.

### § 3

In Abb. 2 ist der benutzte experimentelle Aufbau schematisch in Aufsicht wiedergegeben. Der optische Teil der Apparatur besteht im wesentlichen aus Lichtquelle  $L$ , Monochromator  $M$ , Lochblende  $B$ , Objektiv  $O$  und Kamera  $K$ . Als Lichtquelle  $L$  dient eine Bogenlampe, deren Krater mittels der Kondensorlinse  $C$  auf den Eintrittspalt  $Sp$  des Monochromators  $M$  abgebildet wird. Da es sich bei den Versuchen zeigte, daß große Helligkeit weit wichtiger als gute Monochromasie ist, kann der Eintrittspalt bis etwa 0,5 mm Breite geöffnet werden. An der Stelle des Austrittsspalt es befindet sich eine sehr feine, möglichst gut runde Lochblende  $B$  von etwa  $30 \mu$  Durchmesser. Eine solch enge Blende ist erforderlich, da die Blendenöffnung für die Feinheit der Interferenzpunkte verantwortlich ist (s. unten). Dicht vor der Blende befindet sich ein Nicolisches Polarisationsprisma  $N_1$  und direkt hinter der Blende ein drehbares  $\frac{\lambda}{4}$ -Glimmerblättchen  $Gl$ . Die Lochblende  $B$  wird mittels eines langbrennweitigen Objektivs  $O$  ( $f = 15$  bis

<sup>7)</sup> Z. Physik **90**, 322 (1934); Naturwiss. **23**, 577 (1935) u. Z. Physik **109**, 606 (1938).

30 cm) durch den zu untersuchenden Glaswürfel  $G$ , der sich dicht hinter dem Objektiv befindet, und den Analysator Nicol  $N_2$  auf die Filmebene der Leica-Kamera  $K$  (ohne Optik) abgebildet. Zur subjektiven Beobachtung des Beugungsbildes läßt sich in den Strahlengang dicht vor der Kamera ein totalreflektierendes Prisma  $P$  einschieben; die Beugungsfigur entsteht in der Ebene  $V$  und kann dann mit der Lupe  $Lp$  betrachtet werden<sup>\*)</sup>. Die Kamera mit dem davor befindlichen Prisma  $P$  und Nicol  $N_2$  kann als Ganzes auf einer optischen Bank verschoben werden, so daß das Bild der Lochblende  $B$  auf der Bildebene für jeden Glaswürfel, deren verschiedene Brechungsquotienten einen etwas anderen optischen Lichtweg bedingen, scharf eingestellt werden kann. Die Verwendung der Leica-Kamera gestattet es, rasch hintereinander mehrere Aufnahmen auf denselben Film aufzunehmen. Als Negativmaterial wurde wegen seiner hohen Empfindlichkeit Agfa-ISS-Film ge-

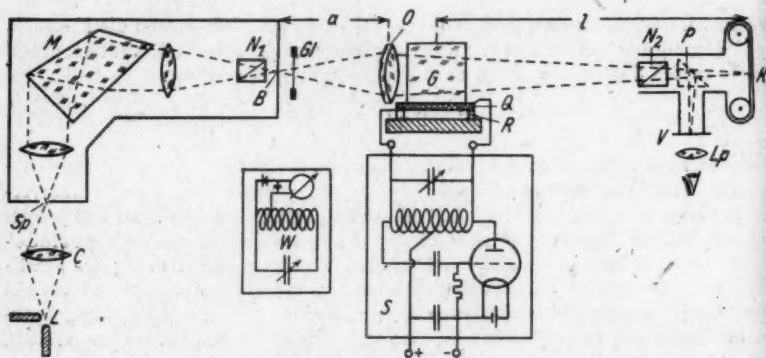


Abb. 2. Experimentelle Anordnung zur Gewinnung der Elastogramme

wählt. Damit war auch die günstigste Lichtwellenlänge festgelegt; Licht von etwa  $620 \text{ m}\mu$  gab gemäß der Energieverteilung der Bogenlampe und der spektralen Empfindlichkeit des Films die stärkste Schwärzung.

Zur Schwingungsanregung wurde der Glaswürfel  $G$  auf eine waagerecht gelagerte Piezoquarzplatte  $Q$  mit einem Tropfen Öl fest aufgedrückt. Die senkrecht zu einer Piezoachse geschnittene Quarzplatte, deren beide Oberflächen mit kathodisch aufgetragenen Metallbelegen versehen waren, lag auf einem Metallrahmen  $R$  auf; dadurch wurde erreicht, daß die Schallwellen vom Quarz nur in den Glaswürfel abgestrahlt wurden. Die Dicke der benutzten Quarzplatten betrug 1,8 bis 2,3 mm; sie wurden in der dritten bis neunten Harmonischen ihrer Dicken-schwingung d. h. mit Frequenzen zwischen 3500 und 15000 kHz angeregt. Die Hochfrequenzspannung lieferte ein Röhrengenerator  $S$  in Dreipunktschaltung; seine Schwingungsleistung betrug bei 1000 Volt Anodengleichspannung etwa 40–50 Watt. Im allgemeinen genügte es jedoch, die Quarze, die parallel zum Kondensator des Schwingungskreises geschaltet waren, mit kleinerer Energie zu erregen. Die Frequenz  $\nu$  wurde mit einem Resonanzwellenmesser  $W$  ermittelt, dessen Absolutgenauigkeit 0,1% betrug.

<sup>\*)</sup> An Stelle des einschiebbaren Prismas  $P$  läßt sich auch der zur Leica gehörige Spiegelreflexvorsatz verwenden.

Da sich durch den Schwingungsvorgang sowohl der Quarz als auch der Glaswürfel nach einigen Minuten merklich erwärmte, wodurch infolge innerer Spannungen und einer Verschlierung des Glases eine Verwischung der Interferenzpunkte eintrat, wurden die Quarzplatte und der Glaswürfel während der Messung fortlaufend mit einem dagegen geblasenen kalten Luftstrom gekühlt. Dadurch wurde erreicht, daß die (mit einem Thermoelement kontrollierte) Temperatur des Glaswürfels nicht über  $25^{\circ}\text{C}$  anstieg.

Die Belichtungszeit betrug bei den meisten Versuchen nur etwa 0,5 bis 2 Minuten. Um auch während dieser kurzen Zeit eine schwache Verschlierung des Glases (trotz der Luftkühlung) und eine dadurch bedingte Bildverschlechterung zu vermeiden, wurde die Belichtung in einzelnen 10 sec dauernden Absätzen vorgenommen; dazwischen wurden Pausen von etwa 20 sec eingelegt.

Bei den Aufnahmen zeigte es sich, daß im allgemeinen die Helligkeit der Interferenzpunkte auf dem äußeren (durch die Transversalwellen erzeugten) Beugungskreis kleiner ist als die der Interferenzpunkte auf dem von den Longitudinalwellen hervorgebrachten inneren Beugungskreis. Dies steht auch im Einklang mit der Theorie. Insbesondere tritt bei sehr schweren Gläsern und solchen mit geringer Spannungs Doppelbrechung der äußere Beugungsring stark hinter dem inneren zurück. Hier hilft

die Benutzung von polarisiertem Licht; durch Betrachtung der Beugungsfigur zwischen ganz oder teilweise gekreuzten Nicols bzw. unter Zuhilfenahme eines  $\frac{\lambda}{4}$ -Glimmerblättchens läßt sich die meist stark überwiegende Helligkeit des inneren Beugungskreises abschwächen und gleichzeitig das helle Zentralbild, das sonst die Aufnahmen ziemlich stark überstrahlt, sowie störendes Streulicht ausschalten. In den Aufnahmen der Abb. 3 ist der Einfluß der verschiedenen Polarisationsverhältnisse des zur Erzeugung der Interferenzfigur benutzten Lichtes wiedergegeben. Bei der in natürlichem Licht gewonnenen Aufnahme a erscheint neben dem sehr stark überstrahlten Zentralbild und dem recht hellen inneren Beugungskreis der von den Transversalwellen herrührende äußere Beugungsring zwar deutlich, aber lichtschwächer als der innere. Die besonders hellen

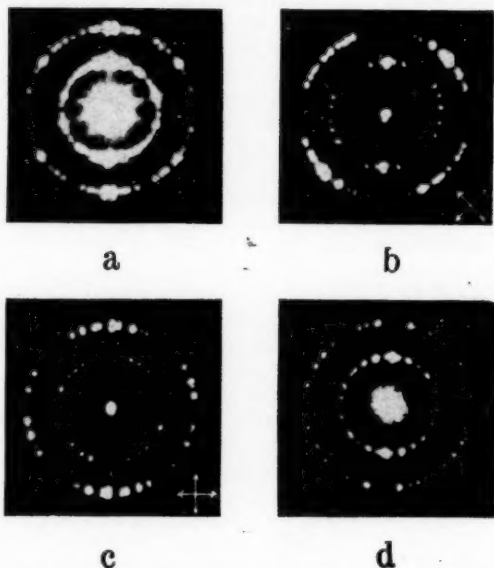


Abb. 3. Elastogramm eines Glaswürfels. a: Aufnahme in natürlichem Licht, b und c: Aufnahmen bei gekreuzten Nicols verschiedener Orientierung, d: Aufnahme mit elliptisch pol. Licht

Interferenzpunkte oben und unten entsprechen der Anregungsrichtung. Die beiden folgenden Aufnahmen b und c sind zwischen gekreuzten Nicols aufgenommen; die eingezeichneten Pfeile geben die Lage der Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator an. In diesem Fall tritt der innere Kreis an Helligkeit stark zurück gegen den äußeren; außerdem erkennt man, daß in beiden Kreisen vier Nullstellen auftreten, beim inneren Kreis liegen diese parallel zu den Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator, während sie auf dem äußeren Kreis um  $45^\circ$  dagegen versetzt sind<sup>9)</sup>. Schließlich zeigt Abb. 3d eine Aufnahme mit elliptisch polarisiertem Licht; die Helligkeitsunterschiede zwischen den beiden Interferenzkreisen sind weitgehend ausgeglichen.

Bei den verschiedenen durchgemessenen Gläsern lagen die Durchmesser der beiden Beugungskreise bei einem Abstand  $l = 100$  cm zwischen Glaswürfel und Bildebene zwischen 1,5 und 3,5 mm für den inneren und zwischen 2,5 und 6 mm für den äußeren Kreis. Die Kreise wurden unter dem Mikroskop in verschiedenen (meist vier) Richtungen ausgemessen und aus den Einzelwerten wurde der Mittelwert gebildet.

Es ist klar, daß sich diese Messungen um so genauer ausführen lassen, je kleiner das Verhältnis: Radius der Interferenzpunkte zum Radius der Kreise ist, d. h. je „feiner“ die Interferenzfigur ist. Man muß daher die Frage aufwerfen, welche Gesichtspunkte man bez. der richtigen Dimensionierung der optischen Apparatur zu beachten hat. Die Feinheit der Interferenzfigur ist von dem Abstand der Bildebene vom Glaswürfel unabhängig, denn bei einer Vergrößerung von  $l$  werden sowohl die Interferenzpunkte als auch die Kreise, auf denen sie liegen, in gleichem Maße vergrößert. Da es aber zwecks Erzielung kurzer Belichtungszeiten vorteilhaft ist, große Flächenhelligkeit bei den Interferenzpunkten zu erzielen, wird man  $l$  weit verkleinern, wie es mit Rücksicht auf das Filmkorn usw. möglich ist. Eine wirkliche „Verfeinerung“ der Interferenzpunkte läßt sich nur durch eine Verkleinerung des Durchmessers der Lochblende  $B$  und durch Vergrößerung ihres Abstandes  $a$  vom Objektiv, d. h. durch eine größere Objektivbrennweite bei gleichem Abstand  $l$  der Bildebene vom Glaswürfel erreichen. Dabei ist eine untere Grenze für den Durchmesser der Interferenzflecke durch die Beugung des Lichtes an der Blende des Objektivs  $O$  gegeben. Die bei unserer Apparatur verwandten Maße waren:  $l = 100$  cm,  $a = 16$  cm,  $f = 15$  cm und  $b = 30 \mu$ .

#### § 4

Mit dem beschriebenen Verfahren wurden kurz vor dem Kriege die elastischen Konstanten von insgesamt 155 optischen Gläsern der Firma Schott u. Gen. in Jena untersucht. Diese Gläser standen in Würfeln von 19 mm Kantenlänge zur Verfügung, die an zwei gegenüberliegenden Flächen poliert waren. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Konstanten, und zwar Torsionsmodul  $\mu$  und Elastizitätsmodul  $E$  in  $\text{kg/mm}^2$  sowie der Querkontraktionskoeffizient  $\sigma$  für diese Gläser aufgeführt.  $\mu$  und  $\sigma$  sind jedesmal Mittelwerte aus einer großen Zahl von Einzelmessungen,  $E$  ist aus diesen Werten nach Gl. (5) berechnet. Die Meßgenauigkeit betrug dabei durchschnittlich  $\pm 1\%$ . Außerdem ist in der Tabelle die Dichte  $\rho$  des betreffenden Glases aufgeführt, die ja mit in die Gleichung (4) eingeht.

<sup>9)</sup> Diese Ergebnisse stehen in völligem Einklang mit den theoretischen Überlegungen von H. Müller über die Intensität und Polarisation des an Ultraschallwellen in festen Körpern abgelenkten Lichtes; *Physic. Rev.* 1 (2) 52, 223 (1937).



Tabelle der gemessenen elastischen Konstanten optischer Gläser

Glas- sorte <sup>10)</sup>	Dichte $\varrho$ in g/cm <sup>3</sup>	Quer- kontr.- Koeffiz. $\sigma \times 10^4$	Tor- sions- modul $\mu$ in kg/mm <sup>2</sup>	Elastizi- täts- modul $E$ in kg/mm <sup>2</sup>	Glas- sorte <sup>10)</sup>	Dichte $\varrho$ in g/cm <sup>3</sup>	Quer- kontr.- Koeffiz. $\sigma \times 10^4$	Tor- sions- modul $\mu$ in kg/mm <sup>2</sup>	Elastizi- täts- modul $E$ in kg/mm <sup>2</sup>
FK 1	2,30	2359	2060	5093	4	3,11	2450	3121	7770
3	2,27	2411	1898	4712	5	3,02	2427	2961	7360
4	2,23	2139	2443	5931	7	2,90	2559	3316	8330
5	2,48	2130	3073	7456					
6	2,29	2510	1635	4090	SK 1	3,57	2620	3136	7913
					2	3,55	2659	3162	8007
PK 1	2,46	20 0	3112	7505	3	3,51	2581	3389	8528
2	2,50	2074	3570	8621	4	3,58	2629	3378	8532
					5	3,32	2480	3343	8344
PSK 1	2,87	2260	3454	8469	6	3,59	2681	3206	8132
2	3,05	2400	3560	8826	7	3,53	2661	3378	8554
3	2,91	2278	3545	8704	8	3,56	2645	3179	8039
					9	3,58	2645	3143	7948
BK 1	2,47	2080	3136	7576	10	3,65	2727	3298	8396
2	2,46	2160	3020	7344	11	3,08	2318	3280	8123
3	2,39	1950	3172	7579	12	3,28	2511	3247	8124
4	2,38	2100	2927	7082	13	3,38	2600	3178	8008
5	2,41	2186	2842	6926	14	3,43	2609	3505	8839
6	2,68	2229	3356	8207	15	3,67	2717	3372	8576
7	2,53	2070	3285	7931	16	3,60	2644	3596	9094
8	2,56	2166	3350	8152	18	3,69	2702	3506	8905
9	2,32	2120	2609	6323					
10	2,40	2058	3048	7350	KF 1	2,78	2150	2883	7003
12	2,51	2060	3552	8566	2	2,72	2180	2666	6495
					3	2,57	2210	2808	6856
BaLK 1	2,69	2316	2835	6982	4	2,78	2227	2736	6691
2	2,62	2230	2869	7016	5	2,72	2012	2743	6589
3	2,61	2180	2899	7062	6	2,67	2013	2795	6716
					7	2,64	2095	2765	6687
K 1	2,47	2181	2955	7198					
2	2,61	2200	2745	6700	BaLF 1	3,10	2350	2728	6740
3	2,54	2238	2968	7264	2	3,19	2461	2783	6936
4	2,64	2169	3014	7336	3	3,16	2490	2871	7172
5	2,57	2235	2992	7322	4	3,17	2490	3104	7756
6	2,44	2110	2815	6820	5	2,95	2319	2673	6584
7	2,54	2245	2857	6998	6	3,33	2565	3029	7612
8	2,57	2131	2840	6889	7	3,35	2511	2887	7224
9	2,47	2260	2645	6486	8	2,98	2305	2724	6703
10	2,51	1945	2820	6737					
11	2,50	2037	2834	6823	SSK 1	3,64	2640	3149	7959
					2	3,68	2650	3159	7990
ZK 1	2,70	2340	2819	6957	3	3,60	2597	3048	7678
2	2,61	2228	2927	7158	4	3,61	2684	3223	8177
3	2,55	2173	2753	6701	5	3,77	2742	3419	8712
4	2,57	2224	2710	6624	6	3,39	2589	3484	8772
5	2,76	2407	2802	6953	7	3,34	2616	3454	8716
6	2,58	2222	2801	6847	8	3,25	2650	3299	8347
7	2,54	2150	2942	7146					
					LLF 1	2,94	2101	2561	6199
Ba K 1	3,20	2480	2995	7476	2	2,90	2030	2569	6183
2	2,85	2303	2911	7164	3	2,99	2120	2869	6952
3	3,09	2477	2960	7385	4	3,01	2201	2698	6583

Glas- sorte <sup>10)</sup>	Dichte $\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	Quer- kontr.- Koeffiz. $\sigma \times 10^4$	Torsions- modul $\mu$ in kg/mm <sup>2</sup>	Elastizi- tÄts- modul $E$ in kg/mm <sup>2</sup>	Glas- sorte <sup>10)</sup>	Dichte $\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	Quer- kontr.- Koeffiz. $\sigma \times 10^4$	Torsions- modul $\mu$ in kg/mm <sup>2</sup>	Elastizi- tÄts- modul $E$ in kg/mm <sup>2</sup>
6	2,81	2067	2665	6431	BaSF 1	3,67	2393	2547	6313
7	2,98	2038	2636	6346	2	3,97	2470	2495	6221
8	2,51	2371	2517	6227	3	3,50	2302	2508	6170
					4	3,88	2491	2675	6683
BaF 1	3,02	2350	2505	6188	5	3,48	2329	2607	6428
2	3,17	2409	2727	6769	6	3,79	2664	3289	8331
3	3,29	2360	2697	6666	7	3,85	2740	3591	9151
4	3,49	2433	2648	6584					
5	3,55	2520	2877	7203	SF 1	4,43	2330	2360	5821
6	3,35	2438	2818	7009	2	3,88	2040	2343	5641
7	3,54	2509	2806	7020	3	4,62	2360	2319	5733
8	3,67	2556	2956	7423	4	4,80	2387	2304	5707
9	3,85	2664	3109	7874	5	4,08	2251	2370	5808
10	3,83	2710	3478	8840	6	4,97	2400	2275	5643
11	3,80	2788	3430	8772	7	3,78	2246	2353	5763
					8	4,21	2281	2377	5838
					9	3,91	2298	2415	5940
LF 1	3,19	2170	2562	6235	10	4,26	2360	2618	6473
2	3,31	2289	2528	6213	12	3,72	2212	2529	6178
3	3,21	2177	2624	6390	14	4,50	2367	2700	6679
4	3,20	2186	2532	6171	15	4,05	2332	2526	6231
5	3,22	2235	2489	6091					
6	3,12	2150	2457	5969	KzF 1	2,72	2278	2489	6111
7	3,22	2144	2446	5941	2	2,54	2240	2129	5211
					3	2,52	2237	2288	5601
F 1	3,68	2289	2340	5751	4	3,02	2302	2939	7231
2	3,59	2211	2394	5492	5	2,49	2236	2176	5325
3	3,51	2290	2270	6970	6	2,56	2154	2200	5347
4	3,57	2227	2329	5847					
5	3,45	2183	2505	5579	PKS 1	2,58	2280	2776	6819
6	3,76	2327	2295	5695					
7	3,61	2368	2220	6105	KzFS 1	3,24	2760	2243	5725
8	3,40	2180	2492	5658	2	2,70	2839	2219	5698
9	3,56	2206	2597	6339	3	2,89	2825	2339	5999
10	3,61	2238	2494	6104					
11	2,66	2285	3456	8492	SFS 1	5,97	2630	2092	5284

<sup>10)</sup> Die in der Tabelle angegebenen Typenbezeichnung der Glassorten stimmt mit der in dem Glaskatalog der Firma Schott & Gen. benutzten überein. Es bedeuten:

FK: Fluor-Kron  
 PK: Phosphat-Kron  
 PSK: Phosphat-Schwer-Kron  
 BK: Bor-Kron  
 BaLK: Barit-Leicht-Kron  
 K: Kron  
 ZK: Zink-Kron  
 BaK: Barit-Kron  
 SK: Schwerkron  
 KF: Kron-Flint  
 BaLF: Barit-Leicht-Flint

SSK: Schwerst-Kron  
 LLF: Doppel-Leicht-Flint  
 BaF: Barit-Flint  
 LF: Leicht-Flint  
 F: Flint  
 BaSF: Barit-Schwer-Flint  
 SF: Schwer-Flint  
 KzF: Kurz-Flint  
 PKS: Phosphat-Kron-Sonderglas  
 KzFS: Kurz-Flint-Sonderglas  
 SFS: Schwer-Flint-Sonderglas

Überblickt man dieses zum erstenmal in größerem Umfang vorliegende Zahlenmaterial der elastischen Konstanten von Gläsern, so zeigen sich recht beträchtliche Unterschiede. Den größten Torsionsmodul besitzt das Glas SK 16 mit  $\mu = 3596 \text{ kg/mm}^2$ , den größten Elastizitätsmodul mit  $E = 9151 \text{ kg/mm}^2$  das Glas BaSF 7; Torsions- und Elastizitätsmodul sind am kleinsten bei FK 6, bei dem  $\mu = 1635 \text{ kg/mm}^2$  und  $E = 4090 \text{ kg/mm}^2$  ist. Der Querkontraktionskoeffizient schwankt zwischen  $\sigma = 0,1945$  bei K 10 und  $\sigma = 0,2839$  bei KzFS 2. Die Querkontraktionskoeffizienten liegen also, wie es die Theorie erfordert, sämtlich zwischen 0 und  $1/2$ . Dies erhärtet — und zwar an besonders einwandfreiem Material — noch einmal die Tatsache, daß  $\sigma$  nicht für alle isotropen Stoffe den nämlichen Wert besitzt, wie es die Rarikonstantentheorie behauptet, sondern eine für das Material charakteristische Konstante ist.

Die weitere Frage nach dem Zusammenhang der elastischen Konstanten mit der chemischen Zusammensetzung, die schon früher Gegenstand von Arbeiten anderer Forscher<sup>11)</sup> war, konnte leider nicht untersucht werden, da uns nur qualitative Angaben über die Bestandteile der untersuchten Gläser vorlagen. Immerhin konnte ein fast linearer Anstieg des Querkontraktionskoeffizienten mit der Dichte festgestellt werden, während  $E$  und  $\mu$  eher eine fallende Tendenz mit  $\rho$  zeigen.

Die vorliegenden Messungen wurden in den Jahren 1937—1938 am Physikalischen Institut der Universität Breslau unter unserer Leitung von den Herren Dr. H. J. Goehlich und Dr. D. Kunert durchgeführt.

<sup>11)</sup> A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. 51, 697 (1894); J. R. Clarke u. W. E. Turner, J. Soc. 7, 105 (1926); G. Gehlhoff u. M. Thomas, Z. techn. Physik 7 105 (1926); L. D. Fetterolf u. C. W. Parmelee, J. Amer. ceram. Soc. 12, 193 (1929)

Köln-Marienburg, Marienburger Str. 12 und Wetzlar.

(Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1948.)

## **Zum Reflexions- und Absorptionsvermögen der Metalle** (theoretische Bemerkungen zu den Messungen von K. Weiß)<sup>1)</sup>

Von Eckhart Vogt

(Mit 1 Abbildung)

### **Inhaltsübersicht**

Das Absorptionsvermögen von Kupfer erwies sich bei Messungen von K. Weiß in der Gegend von  $5-10\mu$  als innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Wellenlänge. Dies der bekannten Hagen-Rubens-Beziehung widersprechende Verhalten steht vollkommen im Einklang mit Drudes Metallelektronentheorie; nach Drudes Dispersionsformeln berechnet, zeigt das Reflexionsvermögen in dem genannten Wellenbereich einen sehr flachen Anstieg mit einem Wendepunkt, in dem bei  $-183^\circ$  die Tangente horizontal, bei  $+20^\circ$  schwach geneigt verläuft. Der Betrag der Weißschen Meßwerte deutet auf eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes der polierten Oberfläche gegenüber dem kompakten Metall hin, die in Beziehung gesetzt wird zu den neueren Vorstellungen von der Struktur polierter Metalloberflächen.

Dagegen befolgt Manganin im Einklang mit der Theorie die Hagen-Rubens-Beziehung.

Der bei Eisen gemessene steile Anstieg der Absorption mit abnehmendem  $\lambda$  deutet auf Elektronenübergänge aus dem unvollständig besetzten  $d$ -Band in das  $s$ -Band der Leitungselektronen hin.

In einer von E. Grüneisen angeregten Dissertation hat K. Weiß<sup>2)</sup> das Ultra-rot-Absorptionsvermögen dreier Metalle bei Zimmertemperatur und  $-183^\circ\text{C}$  kalorimetrisch gemessen. Der Weg, das Absorptionsvermögen  $A$  zu messen und nicht wie sonst üblich das Reflexionsvermögen  $R = 1 - A$ , ermöglichte eine so bedeutende Steigerung der Meßgenauigkeit — aus Intensitätsgründen freilich erkaufte durch den Verzicht auf spektrale Reinheit —, daß eine Voraussage der Metallelektronentheorie deutlich wurde, deren experimentelle Prüfung bisher nicht möglich war.

Die drei von Weiß untersuchten Metalle, Manganin, Kupfer und Eisen, unterschieden sich bei den Messungen sehr auffällig; sie sind Schulbeispiele für die charakteristischen Grundtypen optischen Verhaltens, die die Theorie erwarten läßt.

Das Reflexionsvermögen für absorbierende Medien berechnet sich nach der Fresnelschen Formel für senkrechten Einfall mit Hilfe des komplexen Brechungs-

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Sitzung d. Deutsch. Physik. Gesellschaft i. d. brit. Zone in Göttingen am 5. 9. 1947.

<sup>2)</sup> K. Weiß, Ann. Physik (6) 2, 1 (1948).

index  $n = n - i k$ :

$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 = \frac{n^2 + k^2 + 1 - 2n}{n^2 + k^2 + 1 + 2n} \quad (1)$$

oder wenn die Zerlegung in Real- und Imaginärteil an  $n^2$  durchgeführt wird, zu:

$$R = \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + 1 - d}{\sqrt{a^2 + b^2} + 1 + d} \quad \text{mit } d = [2(\sqrt{a^2 + b^2} + a)]^{1/2}, \quad (2)$$

worin

$$a = n^2 - k^2; \quad b = 2nk. \quad (3)$$

Die Berechnung von  $R$  wird also mittels (1) oder (2) zurückgeführt auf die Theorie der Paare optischer Konstanten  $n$  und  $k$  oder  $a$  und  $b$  nach (3)<sup>2)</sup>.

### 1. Kontinuumstheorie (Manganin)

In der Maxwellschen Kontinuumstheorie ist, unabhängig von der Frequenz  $\nu$  des auftretenden Lichtes

$$a = \varepsilon \text{ (Dielektr. Konst.) und } \frac{b\nu}{2} = \sigma \text{ (spez. Leitfähigkeit).}$$

Eine Größenabschätzung ergibt für Metalle im Ultrarot  $\sigma/\nu > \varepsilon$  oder  $b > a$ , woraus aus (3) folgt:

$$n \approx k \approx \sqrt{b/2} = \sqrt{\sigma/\nu}.$$

Einsetzen in (1) führt auf die bekannte zuerst von Drude abgeleitete, von Hagen und Rubens experimentell ermittelte Beziehung:

$$R = 1 - 2\sqrt{\nu/\sigma}. \quad (4)$$

Sie ist nach Weiß im wesentlichen erfüllt bei Manganin; gewisse Abweichungen scheinen allerdings auch hier vorzuliegen.

### 2. Elektronentheorie (Kupfer)

Die Anwendung der Maxwellschen Kontinuumstheorie auf die Lichtschwingungen setzt voraus, daß Strom und Spannung in dem absorbierenden Medium miteinander in Phase schwingen und im Verhältnis des Gleichstromwiderstandes zueinander stehen. Das ist nur möglich bei Vernachlässigung der „körnigen Struktur“ des elektrischen Widerstandes, d. h. solange die mittlere Stoßzeit der Elektronen bei ihrer Bewegung im Metallgitter (die Theorie verwendet im allgemeinen als „Relaxationszeit“  $\tau$  den halben Wert) klein ist gegen die Schwingungszeit des Lichtes. Ist das nicht der Fall, so bringt die Massenträgheit der Elektronen Strom und Spannung außer Phase. Diese mit wachsender Lichtfrequenz zunehmende Phasenverzögerung der mittleren Elektronengeschwindigkeit gegenüber der elektrischen Feldstärke macht die erzeugte Stromwärme und damit das Absorptionsvermögen kleiner als die Kontinuumstheorie angibt. Wird die Lichtschwingungszeit klein gegenüber der mittleren Stoßzeit der Elektronen, so erzeugt der elektrische Lichtvektor keine Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter mehr, und die Lichtabsorption verschwindet.

Diese Verhältnisse erfaßt Drudes Elektronentheorie, die die optischen Konstanten auf die Bewegung der Metallelektronen als erzwungene, gedämpfte Schwin-

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. M. Born, Optik S. 260 (Berlin 1933).

gung zurückführt. Als Funktion der Wellenlänge ergeben sich folgende Dispersionsformeln<sup>4)</sup>:

$$a = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_N}\right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_r)^2}; \quad b = \frac{\lambda}{\lambda_r} \left(\frac{\lambda}{\lambda_N}\right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_r)^2} \quad (5)$$

mit den beiden Konstanten

$$\lambda_N^2 = \frac{\pi m c^2}{N e^2} \quad (6)$$

und

$$\lambda_r = \frac{2\sigma}{c} \lambda_N^2. \quad (7)$$

von denen die erste als stofflichen Parameter die Zahl der Elektronen pro cm<sup>3</sup> (N), die zweite außerdem auch die spezifische Leitfähigkeit für Gleichstrom ( $\sigma$ ) enthält.  $\lambda_r/2\pi c$  ist die „Relaxationszeit“  $\tau$ . Auch die wellenmechanische Behandlung der Metallelektronen ändert an den Drudeschen Formeln nichts, wie zuerst Kronig<sup>5)</sup> gezeigt hat (vgl. auch<sup>6)</sup>).

In zwei Grenzfällen führt die Kombination von (2) und (5) zu einfachen Näherungsformeln:

1.  $\lambda > \lambda_r$  ist gleichbedeutend mit  $|b| > |a|$  und führt somit wie in Abschn. 1 auf die „Hagen-Rubens-Formel“ (4), wie es die einleitende Erklärung dieses Abschnittes verlangt.

2. Für  $\lambda_r > \lambda > \lambda_N$  wird in (5)  $a = -(\lambda/\lambda_N)^2$  und  $b = \lambda^3/\lambda_r \lambda_N^2$ , woraus sich schließlich die Näherungsformel von Mott und Zener<sup>6)</sup> ergibt:

$$R = 1 - 2\lambda_N/\lambda_r, \quad (8)$$

die in anderer Form schon Försterling und Frédericksz<sup>7)</sup> benutzten. Während A im „Hagen-Rubens-Gebiet“ prop.  $1/\sqrt{\lambda\sigma}$ , ist es im „Mott-Zener-Gebiet“ unabhängig von  $\lambda$  und prop.  $1/\sigma$ ! Freilich ist ein solches Verhalten an die Bedingung geknüpft, daß die beiden das Metall kennzeichnenden kritischen Wellenlängen  $\lambda_N$  und  $\lambda_r$  genügend weit auseinander liegen, so daß die Näherung erlaubt ist. Die Unabhängigkeit von  $\lambda$  ergab sich nun tatsächlich bei den Weißschen Messungen an Kupfer; jedoch führen sie über (8) und (7) auf ein weit kleineres  $\sigma$  als dem kompakten Metall entspricht. Berechnet man aus den Weißschen Meßwerten die zugehörigen  $\lambda_r$  aus (8), so ergeben sich die Zahlen der 5. Spalte der folgenden Tabelle. Dabei wurde für  $\lambda_N$  der in Spalte 1 angegebene Wert  $0,16 \mu$  benutzt; er enthält als Elektronenzahl N nicht den für das einwertige Cu naheliegenden Wert der Atomzahl pro cm<sup>3</sup>, sondern als sog. effektive Elektronenzahl nur ihr 0,5-faches, wie sich aus polarimetrischen Messungen der optischen Konstante  $a = n^2 - k^2$  ergibt<sup>8)</sup>. In diesem Punkt ist über die klassische Drudesche Elektronentheorie hinausgegangen und berücksichtigt, daß die Leitungselektronen nach der Wellenmechanik im periodischen Feld der Gitterionen in der Regel durch ein äußeres elektrisches Feld kleinere Beschleunigungen erfahren als freie Elektronen; formal wird das durch eine erhöhte „effektive“ Masse oder eine erniedrigte „effektive“ Elektronenzahl in Rechnung gestellt.

<sup>4)</sup> Vgl. die Darstellungen bei Mott u. Jones, *Theory of the properties of metals and alloys* (Oxford 1936) S. 112 oder H. Fröhlich, *Elektronentheorie der Metalle* (Berlin 1936) S. 102ff.

<sup>5)</sup> L. Kronig, *Proc. Roy. Soc. London* **124**, 409 (1929); **133**, 255 (1931).

<sup>6)</sup> N. F. Mott u. C. Zener, *Proc. Cambridge philos. Soc.* **30**, 249 (1934).

<sup>7)</sup> R. Försterling u. V. Frédericksz, *Ann. Physik* (4) **40**, 201 (1913).

<sup>8)</sup> Vgl. H. Fröhlich, a. a. O. S. 71 u. 115.



In der Tabelle sind in Spalte 4 und 6 auch die Reziproken von  $\lambda_r$  angegeben. Sie sind einerseits proportional dem spez. Widerstand, andererseits proportional dem Absorptionsvermögen nach (8). Die annähernde Übereinstimmung der Differenzen zwischen den Zahlen für  $+20^\circ$  und  $-183^\circ$  bringt den von Weiß hervorgehobenen Befund zum Ausdruck, daß zwar die gemessenen  $A$  nach der Mott-Zener-Formel auf viel größere Widerstandswerte führen, als das kompakte Metall besitzt, daß jedoch die Änderung von  $A$  beim Übergang von  $+20$  auf  $-183^\circ$  recht gut dem durch die Temperaturänderung bewirkten Widerstandsabfall entspricht. Man kann daher die Erhöhung des Absorptionsvermögens einem Zusatzwiderstand der polierten Oberflächenschicht zuschreiben, der wie ein Matthiessenscher Zusatzwiderstand temperaturunabhängig ist. (Weiter unten soll diese Hypothese näher erörtert werden.)

Angesichts der  $\lambda_r$ -Werte in Spalte 5 erhebt sich jedoch die Frage, ob für die von Weiß im Bereich  $8-18\mu$  ausgeführten Messungen die Mott-Zenersche Näherung überhaupt erlaubt ist. Um hierüber Aufschluß zu gewinnen, wurde  $R$  nach den vollständigen Drudeschen Formeln (5) und (2) aus den  $\lambda_r$  der Spalte 5 und dem  $\lambda_N$  der Spalte 1 berechnet; das Ergebnis zeigt Tabelle 2 und Abbildung 1<sup>9)</sup>.

Tabelle 1.  $\lambda_N$  und  $\lambda_r$  von Kupfer

$\lambda_N$	Temp.	aus $\sigma_{\text{komp.}}$ :		aus $A_{\text{Weiß}}$ :	
		$\lambda_r$ ( $\mu$ )	$\frac{100}{\lambda_r}$	$\lambda_r$ ( $\mu$ )	$\frac{100}{\lambda_r}$
0,16 $\mu$	$+20^\circ$	91	1,10	28	3,57
	$-183^\circ$	$\sim 510$	0,20	39	2,56
		Diff.: 0,90		1,01	

Tabelle 2

$\lambda$ ( $\mu$ )	$+20^\circ$				$-183^\circ$			
	$a =$	$b =$	$(1-R) \cdot 10^3$		$a =$	$b =$	$(1-R) \cdot 10^3$	
	$n^2 - k^2$	$2nk$	1.	2.	$n^2 - k^2$	$2nk$	1.	2.
50	-23660	42150	0,919		-35300	45700	0,734	
20	-10060	7170	1,094		-11950	6190	0,821	
10	-3360	1195	1,135		-3530	914	0,832	
5	-914	163	1,136	1,160	-927,5	120,2	0,826	0,843
2	-149	10,73	1,170	1,162	-149,5	7,82		0,849
1	-36,4	1,35		1,198	-36,4	0,981		0,882
0,50	-8,0	0,168		1,322				
0,35	-3,17	0,0576		1,55				
0,25	-0,92	0,0211		2,28				
0,20	-0,065	0,0108		7,5				

Zur Berechnung: Bei kleinen  $\lambda$  wird  $b^2 < a^2$ , so daß die Näherung  $\sqrt{a^2 + b^2} \approx a \left(1 + \frac{b^2}{2a^2}\right)$  und damit  $d \approx b/\sqrt{a}$  eintritt. Die so berechneten  $1-R$  sind jeweils in der 2. Spalte angegeben. Bei kleinen Werten von  $a$  ist Formel (5) durch ein Glied zu ergänzen, das der Polarisierbarkeit der Atomrümpfe Rechnung trägt (vgl. Mott u. Jones a. a. O. S. 122). Unter Benutzung der von van Vleck<sup>10)</sup> für das  $\text{Cu}^{+}$ -Ion angegebenen Molekularpolarisation wurde demnach in (5) statt 1 der Wert 1,45 eingesetzt.

<sup>9)</sup> Das bei 39  $\mu$  eingezeichnete  $\lambda_r$  gehört nur zu Kurve IV; das zu Kurve II gehörige  $\lambda_r$  liegt bei 91  $\mu$  (vgl. Tab. 1).

<sup>10)</sup> J. H. van Vleck, Theory of electric and magnetic susceptibilities (Oxford 1932) S. 225.

Kurve I und II in Abb. 1 zeigen den Verlauf von  $1-R$  nach der Kontinuums-theorie, berechnet für das  $\sigma$  des kompakten Metalls (Kurve II) und für das  $\sigma$ , das der Weißschen Messung nach der Mott-Zener-Formel entspricht (Kurve I), beides für  $+20^\circ$ ; die zugehörigen spez. Widerstände  $1,73$  und  $5,68 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  sind am rechten Ende der Kurven vermerkt.

Kurve III und IV zeigen für  $+20^\circ$  und  $-183^\circ$  den in Tabelle 2 zahlenmäßig dargestellten Verlauf nach der vollständigen Drudeschen Elektronentheorie.

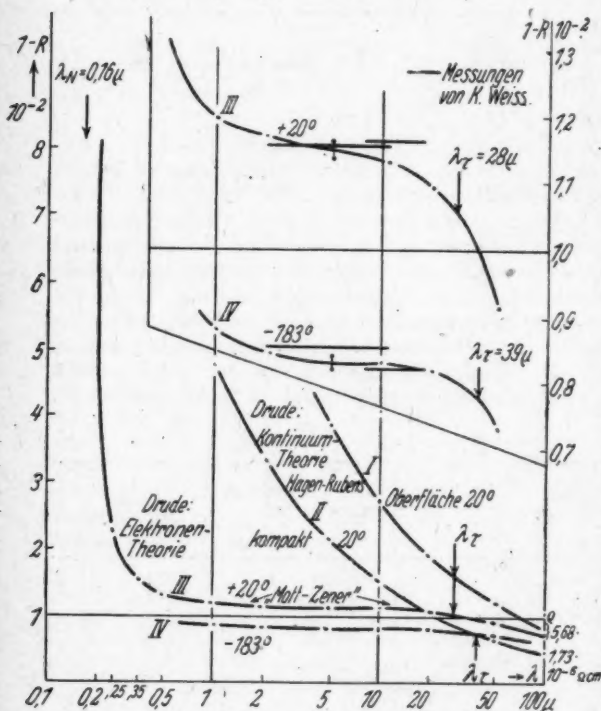


Abb. 1. Eindringungsvermögen senkrecht einfallender Strahlung in Kupfer<sup>11)</sup>

Hagen und Rubens folgern aus ihren Messungen<sup>11)</sup>, daß die Beziehung (4) für die untersuchten Metalle bis zu etwa  $12 \mu$  herab gültig ist. Für Cu wird das nach unserer Abbildung verständlich; denn zur Prüfung von (4) wird natürlich der spez. Widerstand des kompakten Metalls eingesetzt; d. h. die Messungen werden mit Kurve II verglichen und nicht mit Kurve I. Oberhalb  $12 \mu$  verlaufen Kurve II und III so benachbart, daß eine Entscheidung zwischen ihnen mit der in diesem Gebiet hoher Reflexion mit Reflexionsmessungen erreichbaren Meßgenauigkeit

<sup>11)</sup> E. Hagen u. H. Rubens, Ann. Physik (4) 11, 873 (1903).

Man erkennt das von  $\lambda$  unabhängige „Mott-Zener-Gebiet“, das bemerkenswert nahe an die eingezeichneten  $\lambda_r$ -Werte heranreicht, die der Berechnung zugrunde gelegt sind. Das gleichfalls eingetragene  $\lambda_N$  macht sich schon in weit größerem Abstand bemerkbar; der Anstieg bei  $0,2 \mu$  führt sehr steil zu  $(1-R)$ -Werten von nahezu 100%, die übrigens nach der Theorie nicht durch Absorption bedingt sind, sondern die Durchlässigkeit für kurzwelliges Ultraviolett anzeigen, die von Wood bei den Alkalimetallen gefunden wurde.  $1-R$  ist also allgemein das „Eindringungsvermögen“ der Strahlung. Bei  $100 \mu$  haben sich Kurve I und III schon stark genähert, um bei noch längeren Wellenlängen im „Hagen-Rubens-Gebiet“ zusammenzulaufen.

nicht möglich ist. Das scheinbare Gelten der „Hagen-Rubens-Beziehung“ unterhalb von  $\lambda_r$  wird also dadurch vorgetäuscht, daß die Absorptionserniedrigung infolge des unvollkommenen Mitschwingens der Elektronen gerade etwa aufgewogen wird durch die Absorptionserhöhung infolge des erhöhten Oberflächenwiderstandes (oder eines anderen im wesentlichen temperaturunabhängigen zusätzlichen Absorptionsmechanismus).

Die Teilfigur rechts oben in Abb. 1 zeigt das „Mott-Zener-Gebiet“ im zehnfachen Ordinatenmaßstab. Sie macht deutlich, daß die Unabhängigkeit von  $\lambda$  bei  $-183^\circ$  in Wahrheit auf einen viel kleineren Bereich beschränkt ist, als es nach der Hauptfigur scheint, während sie bei  $+20^\circ$  offenbar überhaupt nicht erreicht wird. Die eingetragenen Meßwerte von Weiß zeigen, daß diesen Unterschied wiederzugeben auch die Meßgenauigkeit der Weißschen Absorptionsmessungen nicht ausreicht. Die von Weiß gefundene überraschend geringe Wellenlängenabhängigkeit von  $A$  steht aber in bestem Einklang mit der Drudeschen Theorie, da der von ihm verwandte Wellenlängenbereich zufällig genau in das Gebiet kleinster Neigung der theoretischen Kurve fällt.

Die Beschaffenheit polierter Metalloberflächen ist ein viel erörtertes und vor allem mit Elektroneninterferenzen vielseitig untersuchtes Problem<sup>12)</sup>. Ob nun die Beilbysche Vorstellung der amorphen Oberflächenschicht zutrifft, die auch durch neuere Untersuchungen von Finch u. Mitarb. gestützt wird, oder ob nach Kirchner durch das Polieren nur eine Schicht sehr kleiner Kristallittrümmer erzeugt wird, in beiden Fällen ist mit einer Widerstandserhöhung zu rechnen. Beim Schmelzen des Kupfers verdoppelt sich sein Widerstand; infolge von Kaltverformung bei Zimmertemperatur erhält man Widerstandserhöhungen um etwa 5 bis 50%.

Die Erhöhung des Absorptionsvermögens gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Wert kann aber nur dann auf einer Erhöhung des Oberflächenwiderstands beruhen, wenn die Eindringtiefe der Strahlung etwa der Dicke der Oberflächenschicht entspricht. Die Eindringtiefe ist durch den Absorptionskoeffizient  $k$  bestimmt; und zwar ist in der Tiefe  $w = \lambda/4\pi k$  die Lichtintensität auf den  $e$ -ten Teil geschwächt. Die Mott-Zenersche Näherung ( $\lambda_r > \lambda > \lambda_N$ ) führt leicht auf

$$n < k \text{ und somit } k \approx \lambda/\lambda_N$$

also

$$w \approx \frac{\lambda_N}{4\pi};$$

im „Mott-Zener-Gebiet“ ist also  $w$  unabhängig sowohl von  $\lambda$ , wie von  $\lambda_r$ , also auch unabhängig vom spez. Widerstand (solange nur  $\lambda_r > \lambda$ ). Wählen wir als Eindringtiefe  $3w$  (entspr. einer Schwächung auf  $\approx 3\%$ ), so folgt für Kupfer:

$$3w = 380 \text{ \AA}.$$

Als Dicke der amorphen Schicht von poliertem Kupfer oder Gold geben Hopkins und Lees etwa  $10-50 \text{ \AA}$  an; darüber hinaus wurde bis zu einer Tiefe von etwa  $150-500 \text{ \AA}$  eine Schicht wesentlich verkleinerter und offenbar durch Druck verformter Kristallite festgestellt<sup>13)</sup>. Die Absorption der Strahlung erfolgt also tat-

<sup>12)</sup> Vgl. insbes. den übersichtlichen Bericht von G. J. Finch u. H. Wilman, *Erg. d. exakt. Naturwiss.* **16**, 353 (1937).

<sup>13)</sup> H. G. Hopkins, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1095 (1935); C. S. Lees, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1102 (1935); vgl. auch Mott u. Jones a. a. O. S. 116.

sächlich im wesentlichen in der durch das Polieren veränderten Oberflächenschicht. Freilich erscheint die aus den Weißschen Messungen abzuleitende Widerstandserhöhung auf das 3-fache bei  $20^\circ$ , das 13-fache bei  $-183^\circ$  für eine Schicht von etwa  $400 \text{ \AA}$  doch vielleicht unerwartet hoch.

Möglicherweise beruht die Erhöhung des Absorptionsvermögens gegenüber der Drudeschen Theorie zum Teil auch auf einem ganz anderen von Mott und Jones<sup>14)</sup> zur Erklärung herangezogenen Vorgang, der im folgenden Abschnitt näher besprochen wird: der quantenhaften Lichtabsorption, die zum Elektronenübergang in ein höheres Energieband führt. Dabei wird angenommen, daß die Lage und Breite der Energiebänder in der Oberflächenschicht gegenüber dem kompakten Metall Veränderungen erfährt. Gegen diese Deutung und für die Erklärung durch Widerstandserhöhung spricht die Wellenlängenunabhängigkeit des Absorptionsvermögens; ein echtes Absorptionsband sollte einen Absorptionsanstieg mit abnehmender Wellenlänge aufweisen (vgl. den folgenden Abschnitt).

### 3. Elektronenübergänge (Eisen)

Das gemessene Reflexionsvermögen des Kupfers folgt unterhalb von  $1 \mu$  nicht der Drudeschen Kurve *III*, sondern  $1 - R$  steigt schon bei etwa  $0,6 \mu$  steil an. Der entsprechende Anstieg liegt für Au bei  $\sim 0,5 \mu$ , für Ag bei  $\sim 0,35 \mu$ <sup>15)</sup>. Dieser die einwertigen Edelmetalle kennzeichnende und die Farbe von Kupfer und Gold bewirkende Anstieg beruht nicht auf Durchlässigkeit, sondern auf Absorption. Während aber bei ihnen oberhalb  $\sim 1 \mu$  offenbar die Drudesche Theorie erfüllt ist, zeigt das Eisen, wie Weiß in Übereinstimmung mit früheren Messungen fand, schon im nahen Ultrarot viel stärkere Absorption als nach der Hagen-Rubens-Formel, insbesondere bei  $-183^\circ$ , und einen viel steileren Anstieg mit abnehmendem  $\lambda$ . Das Eisen verhält sich darin genau wie alle anderen bisher untersuchten „Übergangselemente“. Dieser die Stellung im periodischen System kennzeichnende Unterschied springt in allen Kurvenbildern der  $\lambda$ -Abhängigkeit von  $R$  in die Augen<sup>16)</sup>.

Diese Absorption rührt nicht von den Leitungselektronen her im Sinne der Drudeschen Theorie, sondern entspricht Übergängen von Elektronen in einen angeregten Zustand wie beim freien Atom. Der eben besprochene Unterschied zeigt an, daß es sich dabei offenbar um den Übergang aus dem  $d$ -Band in das  $s$ -Band der Leitungselektronen handelt. Die Übergangselemente und die einwertigen Edelmetalle unterscheiden sich ja dadurch, daß bei den letzteren das  $d$ -Band voll besetzt ist und mit seinem oberen Rand um eine endliche Energieschwelle unterhalb der oberen Besetzungsgrenze des  $s$ -Bandes liegt, während bei den ersteren auch das  $d$ -Band unvollständig besetzt ist, so daß  $d$ - und  $s$ -Band bis zum gleichen Energieniveau aufgefüllt sind, zur Erzielung des Übergangs also beliebig kleine Strahlungsquanten ausreichen<sup>16)</sup>.

<sup>14)</sup> Mott u. Jones, a. a. O. S. 120.

<sup>15)</sup> Vgl. z. B. Abb. 1 auf S. 711 in Landolt-Börnstein, Erg. Bd. II, 2 oder d'Ans. Lax, Taschenb. f. Chemiker u. Physiker, Abb. 39 1112 S. 1186.

<sup>16)</sup> Vgl. das Energieschema bei H. Fröhlich a. a. O. S. 332.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1948.)

## Phasenfokussierung beim Linear-Beschleuniger und beim Spiral-Beschleuniger

Von Walter Dällenbach

(Mit 9 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Für den Linear-Beschleuniger<sup>1)</sup> und den Spiral-Beschleuniger<sup>2)</sup> werden 2 Systeme von linearen Differenzgleichungen (Energiesatz und kinematische Beziehung) aufgestellt, welche für beliebige Startphasen  $\Phi_0$  und  $\Phi_1$  des synchronen bzw. des betrachteten Teilchens die Phase  $\Phi$ , des betrachteten Teilchens bei der  $n$ -ten Beschleunigung und die Energie  $E$ , des betrachteten Teilchens nach der  $n$ -ten Beschleunigung rekursiv zu berechnen erlauben. Damit kann die Frage der Phasenstabilität der Bahn des betrachteten Teilchens entschieden werden.

Die Phasen von Teilchen, deren Startphasen  $\Phi_0$  innerhalb eines von der Startphase  $\Phi_1$  des stabilen synchronen Teilchens abhängigen Bereiches liegen, fokussieren mit wachsender Zahl  $n$  von Beschleunigungen asymptotisch nach  $\Phi_1$ <sup>3)</sup>. Durch numerische rekursive Lösung der beiden Systeme von Differenzgleichungen werden in den 2 Sonderfällen der „langsamen“ und der „schnellen“ Teilchen diese Bereiche der Startphasen  $\Phi_0$  ermittelt, innerhalb welcher Phasenfokussierung stattfindet. Beim Linear-Beschleuniger sind synchrone Teilchen in der ersten Hälfte (zunehmende Spannung) der positiven Halbwelle der Spannung, beim Spiral-Beschleuniger in der 2. Hälfte (abnehmende Spannung) der positiven Halbwelle der Spannung stabil. Es rührt das davon her, daß das Verhältnis der Laufzeit eines Teilchens zwischen zwei aufeinanderfolgenden Beschleunigungen zur entsprechenden Laufzeit des synchronen Teilchens mit wachsender Energie des Teilchens beim Linear-Beschleuniger ab-, beim Spiral-Beschleuniger aber zunimmt.

Beim Linear-Beschleuniger werden schnelle Teilchen (Elektronen nahe der Lichtgeschwindigkeit) in der Phase nicht fokussiert. Die Fokussierung der langsamen Teilchen wird durch die mit der Energie veränderliche Geschwindigkeit bewirkt. Beim Spiral-Beschleuniger werden sowohl langsame als auch schnelle Teilchen fokussiert, und zwar wird bei den langsamen Teilchen die Fokussierung durch die mit der Energie veränderliche Geschwindigkeit, bei den schnellen Teilchen durch

<sup>1)</sup> R. Wideröe, Archiv f. Elektrotechnik, **21**, 387 (1928); D. H. Sloan and E. O. Lawrence, Physic. Rev. **38**, 2021 (1931); E. O. Lawrence and D. H. Sloan, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **17**, 64 (1931).

<sup>2)</sup> W. Dällenbach, Bulletin SEV **37**, 699 (1946); id., Experientia **II**, 490 (1946); id., Helv. phys. Acta **21**, 21 (1948).

<sup>3)</sup> V. I. Veksler, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **43**, 329 (1944); id., C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **44**, 365 (1944); id., J. Phys. URSS **9**, 153 (1945); E. McMillan, Physic. Rev. **68**, 143 (1945).



die mit der Energie veränderliche Masse bewirkt. Einzelne von den Spiral-Beschleuniger betreffenden Ergebnissen sind bereits veröffentlicht<sup>4)</sup>.

### Linear-Beschleuniger

Beim Linear-Beschleuniger durchsetzt eine geradlinige Teilchenbahn mehrere Beschleunigungsstrecken. Der Abstand zwischen der Mitte der  $\nu$ ten und der Mitte der  $(\nu + 1)$ ten Beschleunigungsstrecke betrage  $s_\nu$ . An jeder Beschleunigungsstrecke liege die bezüglich Amplitude und Phase gleiche Wechselspannung mit dem Scheitelwert  $U$  und der Periodendauer  $T_0$ , entsprechend der Wellenlänge  $\lambda$ .  $e$  und  $m$  seien Ladung und Masse der zu beschleunigenden Teilchen. Die Laufzeiten über die Beschleunigungsstrecken sollen gegenüber den Laufzeiten zwischen zwei auf-

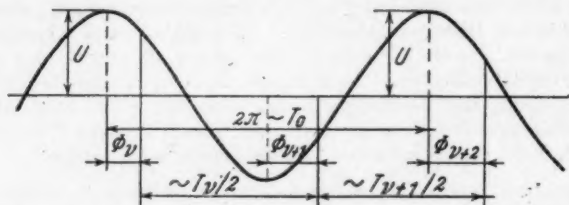


Abb. 1. Liniendiagramm der Spannung für 2 Beschleunigungen pro Periode

einanderfolgenden Beschleunigungsstrecken vernachlässigbar klein sein. Energieverluste der Teilchen, z. B. durch Strahlung werden nicht berücksichtigt. Das synchrone Teilchen soll durch gegenüber dem Scheitelpunkt um die Phasendifferenz  $\Phi_\nu$  verspätete Spannungswerte beschleunigt werden. Seine Energie nach der  $\nu$ ten Beschleunigung folgt aus dem „Energiesatz“

$$S_\nu = E_0 + \nu e U \cos \Phi_\nu. \quad (1)$$

Darin ist  $E_0$  die Anfangsenergie vor der ersten Beschleunigung. Für die Energie  $E_\nu$  eines gegenüber dem Scheitelwert mit der Phasenverspätung  $\Phi_1$  startenden Teilchens gilt analog

$$E_\nu - E_{\nu-1} = e U \cos \Phi_\nu. \quad (2)$$

Darin ist  $\Phi_\nu$  die Phasenverspätung gegenüber dem Scheitelwert bei der  $\nu$ ten Beschleunigung des Teilchens.

Aus der Energie

$$E = m c^2 [1 - (v/c)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

eines allgemein mit der Geschwindigkeit  $v$  freifliegenden Teilchens bestimmen sich die Abstände  $s_\nu$  zu

$$s_\nu/\lambda = p [1 - (m c^2/S_\nu)^2]^{-\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

worin  $p = \frac{1}{2}$  für 2 Beschleunigungen pro Periode der Wechselspannung (Abb. 1) und  $p = 1$  für 1 Beschleunigung pro Periode der Wechselspannung (Abb. 2) zu setzen ist.

<sup>4)</sup> W. Dällenbach, Helv. phys. Acta 20, 267 (1947).



Mit dieser Festlegung der Abstände  $s_r$  erhält man aus (3) für die Laufzeit zwischen der  $v$ ten und der  $(v+1)$ ten Beschleunigung des mit der Phase  $\Phi_1$  startenden Teilchens  $p T_v/2$ , wo

$$T_v/T_0 = \left[ \frac{1 - (m c^2/S_v)^2}{1 - (m c^2/E_v)^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Nach Abb. 1 bzw. 2 ist

$$\Phi_{v+1} - \Phi_v = 2\pi p (T_v/T_0 - 1). \quad (6)$$

Setzt man  $T_v/T_0$  aus (5) in (6) ein, so erhält man die „kinematische Beziehung“

$$\Phi_{v+1} - \Phi_v = 2\pi p \left\{ \left[ \frac{1 - (m c^2/S_v)^2}{1 - (m c^2/E_v)^2} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}. \quad (7)$$

Energiesatz (2) und kinematische Beziehung (7) sind 2 Systeme von Differenzgleichungen, aus denen sich bei gegebenen  $p$ ,  $e U$ ,  $\cos \Phi_s$ ,  $E_0$ ,  $\Phi_1$ , also durch (1)

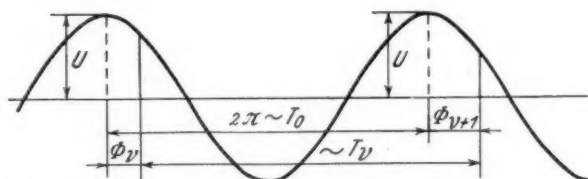


Abb. 2. Liniendiagramm der Spannung für 1 Beschleunigung pro Periode

gegebenen  $S_v$ , die Größen  $E_v$  und  $\Phi_v$  in der Reihenfolge  $E_1, \Phi_2, E_2, \Phi_3, \dots$  rekursiv berechnen und die Phasenstabilität der Teilchenbahn beurteilen lassen.

Für eine zur Bahn eines der beiden synchronen Teilchen nah benachbarte Teilchenbahn folgt mit dem Ansatz

$$E_v = S_v + \Delta E_v, \text{ wobei } \Delta E_0 = 0, \quad (8)$$

und

$$\Phi_v = \Phi_s + \Delta \Phi_v, \quad (9)$$

aus (2) und (7)

$$\Delta E_v - \Delta E_{v-1} = -e U \sin \Phi_s \Delta \Phi_v, \quad (10)$$

$$\Delta \Phi_{v+1} - \Delta \Phi_v = - \frac{2\pi p}{(S_v/m c^2)^2 - 1} (\Delta E_v/S_v). \quad (11)$$

Ist  $\Delta \Phi_1$  gegeben, so können daraus rekursiv die Energie- und die Phasendifferenzen in der Reihenfolge  $\Delta E_1, \Delta \Phi_2, \Delta E_2, \Delta \Phi_3, \dots$  berechnet und die Phasenstabilität der Teilchenbahn beurteilt werden. Aus (11)  $\Delta E_v$  in (10) eingesetzt liefert

$$\begin{aligned} & (S_v/m c^2) [(S_v/m c^2)^2 - 1] (\Delta \Phi_{v+1} - \Delta \Phi_v) \\ & - (S_{v-1}/m c^2) [(S_{v-1}/m c^2)^2 - 1] (\Delta \Phi_v - \Delta \Phi_{v-1}) \\ & - 2\pi p (e U/m c^2) \sin \Phi_s \Delta \Phi_v = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Aus diesem System linearer Differenzengleichungen berechnen sich bei gegebenen  $\Delta\Phi_1$ , die  $\Delta\Phi_2, \Delta\Phi_3, \dots$  rekursiv. Werden für größere Zahlen  $\nu$  die Differenzen  $\Delta E_\nu, -\Delta E_{\nu-1}$  und  $\Delta\Phi_{\nu+1} - \Delta\Phi_\nu$  klein gegenüber  $\Delta E_\nu$  bzw.  $\Delta\Phi_\nu$ , so können an Stelle der Differenzengleichungen (10), (11), (12), die Differentialgleichungen

$$d(\Delta E)/d\nu = -e U \sin \Phi_s \Delta\Phi, \quad (13)$$

$$d(\Delta\Phi)/d\nu = -\frac{2\pi p}{(S/m c^2)^2 - 1} (\Delta E/S), \quad (14)$$

$$\frac{d}{d\nu} \left\{ (S/m c^2) [(S/m c^2)^2 - 1] \frac{d(\Delta\Phi)}{d\nu} \right\} - 2\pi p (e U/m c^2) \sin \Phi_s \Delta\Phi = 0 \quad (15)$$

gesetzt werden. Darin sind  $\Delta E$ ,  $\Delta\Phi$  und  $S$  die den Systemen von Größen  $\Delta E$ ,  $\Delta\Phi$ , und  $S$ , entsprechenden stetigen Funktionen von  $\nu$ . Mit der Substitution

$$(S/m c^2) - 1 = (\nu e U \cos \Phi_s/m c^2) + (E_0/m c^2) - 1 = u \quad (16)$$

wird aus (15)

$$\frac{d}{d\nu} [u(u^2 + 3u + 2) d(\Delta\Phi)/d\nu] - 2\pi p (e U/m c^2) \sin \Phi_s \Delta\Phi = 0. \quad (17)$$

Ist  $E_0/mc^2 - 1 \ll u$ , so tritt wegen (16) an Stelle von (17)

$$\frac{d}{d\nu} [(u^2 + 3u + 2) \nu d(\Delta\Phi)/d\nu] - 2\pi p \operatorname{tg} \Phi_s \Delta\Phi = 0. \quad (18)$$

Für langsame Teilchen, also  $u \ll 1$ , wird aus (18)

$$\frac{d}{d\nu} [\nu d(\Delta\Phi)/d\nu] - \pi p \operatorname{tg} \Phi_s \Delta\Phi = 0 \quad (19)$$

mit der Lösung

$$\Delta\Phi = (\Phi_1 - \Phi_s) J_0 \{(-4\pi p \nu \operatorname{tg} \Phi_s)^{\frac{1}{2}}\}. \quad (20)$$

$\Phi_1 - \Phi_s$  ist der als klein vorausgesetzte Anfangswert von  $\Delta\Phi$  und  $J_0 \{ \dots \}$  die Besselfunktion nullter Ordnung. Nehmen die Elongationen von  $\Delta\Phi$  mit wachsendem  $\nu$  ab, so hat man Phasenfokussierung und eine stabile Bahn. Bedingung dafür ist  $-\pi/2 < \Phi_s < 0$ . Beim Linear-Beschleuniger haben synchrone Teilchen mit einer Phase in der ersten Hälfte (zunehmende Spannung) der positiven Halbwelle der Spannung stabile, die entsprechenden synchronen Teilchen mit einer Phase in der zweiten Hälfte (abnehmende Spannung) der positiven Halbwelle der Spannung aber labile Bahnen. Für große  $\nu$ -Werte nähert sich (20) asymptotisch der Darstellung

$$\Delta\Phi = (\Phi_1 - \Phi_s) (-\pi^2 p \nu \operatorname{tg} \Phi_s)^{-\frac{1}{2}} \cos \{(-4\pi p \nu \operatorname{tg} \Phi_s)^{\frac{1}{2}} - \pi/4\}. \quad (21)$$

Die Phasendifferenz  $\Delta\Phi$  macht also eine Oszillation, deren Periodendauer

$$(-4\pi p \nu \operatorname{tg} \Phi_s)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

und deren Amplitude

$$(\Phi_1 - \Phi_s) (-\pi^2 p \nu \operatorname{tg} \Phi_s)^{-\frac{1}{2}} \quad (23)$$

wie  $v^{\frac{1}{2}}$  zu- bzw. wie  $v^{-\frac{1}{2}}$  abnehmen. Ursache dieser Abhängigkeiten ist der in (7), (11), (14) zum Ausdruck kommende mit der Energie und der Teilchengeschwindigkeit wachsende Widerstand des Teilchens gegen Änderungen seiner Phase. Periodendauer und Amplitude der Oszillation bei größeren  $v$ -Werten wachsen mit abnehmender Phase  $\Phi_s$  und erreichen für  $\Phi_s = 0$  beide den Wert  $\infty$ .

Für schnelle Teilchen, also  $u \gg 1$ , wird die Phase der Teilchen nicht fokussiert. Man erkennt das daran, daß für große Werte  $u$  nach (17)  $d(\Delta\Phi)/dv \sim 0$ , in Übereinstimmung damit, daß die Teilchen nahezu Lichtgeschwindigkeit haben und daß nach (4)  $s_r/\lambda \sim p$ .

Die Phasenstabilität einer Teilchenbahn bei größeren Zahlen  $v$  nach (20), insbesondere (21) sagt nicht, daß diese größeren Zahlen tatsächlich erreicht werden. Die Teilchenbahn kann sich bereits bei kleineren Zahlen  $v$  z. B. bei den ersten Beschleunigungen als instabil erweisen.

Nach diesen Bemerkungen über zur Bahn des stabilen synchronen Teilchens nah benachbarte Teilchenbahnen betrachten wir nun Bahnen, die zu beliebigen Wertepaaren  $\{\Phi_s, \Phi_1\}$  innerhalb des relevanten rechteckigen Bereiches

$$-\pi/2 < \Phi_s < 0, \quad -\pi/2 < \Phi_1 < +\pi/2 \quad (24)$$

gehören. Durch rekursive numerische Lösung der Systeme (2) und (7) von Differenzgleichungen wird entschieden, ob zu einem Wertepaar  $\{\Phi_s, \Phi_1\}$  eine stabile oder eine labile Bahn gehört. Auf diesem Wege können innerhalb des rechteckigen Bereiches (24) die Teilbereiche von Wertepaaren  $\{\Phi_s, \Phi_1\}$  mit stabilen bzw. labilen Teilchenbahnen ermittelt werden. Es soll dies hier ausführlicher insbesondere für langsame Teilchen durchgeführt werden. Für langsame Teilchen, falls

$$E_0 - mc^2 \text{ gegen } eU,$$

$$E_r/mc^2 - 1 \text{ gegen } 1 \text{ und}$$

$$S_r/mc^2 - 1 \text{ gegen } 1$$

vernachlässigbar klein, gilt mit

$$\eta_r = (E_r - mc^2)/(S_r - mc^2) \quad (25)$$

vermöge (7)

$$\Phi_{r+1} - \Phi_r = 2\pi p (\eta_r^{-1} - 1) \quad (26)$$

und vermöge (1) und (2)

$$v \eta_r = (v - 1) \eta_{r-1} + \cos \Phi_r / \cos \Phi_s. \quad (27)$$

Aus (26) und (27) können bei gegebenem Wertepaar  $\{\Phi_s, \Phi_1\}$  die  $\eta_r$  und  $\Phi_r$  in der Reihenfolge  $\eta_1, \Phi_1, \eta_2, \Phi_2, \dots$  rekursiv berechnet werden. Die Berechnung wird bis zu so hohen  $v$ -Werten fortgesetzt als für die Entscheidung der Frage, ob die zugehörige Teilchenbahn stabil oder labil, erforderlich ist.

Die Ergebnisse solcher numerischer Berechnungen sind in den Abb. 3 und 4 für  $p = \frac{1}{2}$  bzw.  $p = 1$ , also 2 bzw. 1 Beschleunigung pro Periode dargestellt.



Praktisch interessiert der stabile Bereich bei kleinen Werten  $-\Phi_s$  der Startphase  $\Phi_s$  des stabilen synchronen Teilchens. Alle Teilchen mit einer Startphase  $\Phi_1$  in den Grenzen  $-\Phi_s < \Phi_1 < \Phi_m$  nähern sich dann bei hohen Zahlen  $\nu$  asymptotisch der kinetischen Energie  $\nu e U \cos \Phi_s$  des stabilen synchronen Teilchens. Mit von 0 abnehmendem  $\Phi_s$  nimmt die erreichbare kinetische Endenergie also monoton ab, die ausnutzbare Teilchenimpulsbreite  $-\Phi_s - \Phi_m$ , der die Strahlstromstärke proportional gesetzt werden kann, wie die Abb. 3 und 4 zeigen, monoton zu. Trägt man, wie dies in Abb. 5 für die beiden Fälle  $p = 1/2$  und  $p = 1$  geschehen ist,  $\cos \Phi_s$  als Funktion der Teilchenimpulsbreite  $-\Phi_s - \Phi_m$  auf, so erhält man in reduzierten Einheiten die erreichbare kinetische Endenergie der Teilchen in Funktion der Strahlstromstärke. Für  $\Phi_s = 0$  ist die kinetische Endenergie  $\nu e U$  maximal, die Teilchenimpulsbreite, also die Strahlstromstärke, aber 0. Trotzdem ist der Grenzfall  $\Phi_s = 0$  von Interesse für Beschleuniger, die mit kleinen Anzahlen  $\nu$  von Beschleunigungen arbeiten.

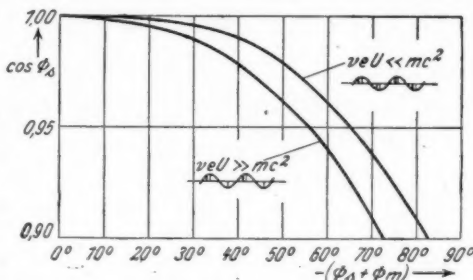


Abb. 5. Linear-Beschleuniger: Stromspannungskennlinien für langsame Teilchen, also für  $\nu e U < mc^2$ , und 1 bzw. 2 Beschleunigungen pro Periode ( $p = 1/2$  bzw.  $p = 1$ )

### Spiral-Beschleuniger

Beim Spiral-Beschleuniger ist die Teilchenbahn eine Reihenschaltung von Beschleunigungsstrecken und über Halbkreisen geführten Laufstrecken. An jeder Beschleunigungsstrecke liege wieder die bezüglich Amplitude und Phase gleiche Wechselspannung mit dem Scheitelwert  $U$  und der Periodendauer  $T_0$  entsprechend der Wellenlänge  $\lambda$ . Die Laufzeiten über die Beschleunigungsstrecken sollen gegenüber den Laufzeiten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Beschleunigungsstrecken vernachlässigbar klein sein. Energieverluste der Teilchen z. B. durch Strahlung werden nicht berücksichtigt. Das ungestörte synchrone Teilchen mit der Phasenverspätung  $\Phi_s$  gegenüber dem Scheitelwert der Spannung und mit der Energie  $S$ , entsprechend (1) laufe zwischen der  $\nu$ ten und der  $(\nu + 1)$ ten Beschleunigung unter dem Einfluß eines zeitlich konstanten Magnetfeldes der Induktion  $B$ , entweder auf einem oder auf zwei Halbkreisen vom Radius  $r_\nu$ . In beiden Fällen sei die Dauer eines vollen Umlaufs  $T_0$ . Für die Energie  $E_\nu$  eines gegenüber dem Scheitelwert mit der Phasenverspätung  $\Phi_1$  startenden Teilchens gilt unverändert (2).

Der Radius der  $\nu$ ten Laufstrecke bestimmt sich analog zu (4) aus

$$2\pi r_\nu / \lambda = [1 - (mc^2/S_\nu)^2]^{1/2}. \quad (4')$$

Formeln für den Spiral-Beschleuniger erhalten die gleiche Nummer wie die entsprechenden für den Linear-Beschleuniger, jedoch mit einem „Strich“ (').

Die magnetische Induktion  $B$ , charakterisiert man zweckmäßig durch den Radius

$$r_{\nu 0} = mc/eB, \quad (28)$$

einer fiktiven Kreisbahn, welche ein Teilchen der Ruhmasse  $m$  und Ladung  $e$  im Feld  $B$ , beschreiben würde, das mit Lichtgeschwindigkeit umläuft, ohne dabei die relativistische Massenzunahme zu erfahren. Alle Größen sind in praktischen Einheiten gemessen. Aus der Newtonschen Gleichung für das mit der Energie  $S$ , im Feld  $B$ , umlaufende Teilchen folgt dann

$$2\pi r_{v0} \lambda = m c^2 / S_v. \quad (29)$$

Das ist eine Bestimmungsgleichung für  $r_{v0}$  und damit nach (28) für  $B_v$ . Aus (4') und (29) ist übrigens

$$r_v / r_{v0} = [(S_v / m c^2)^2 - 1]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

und

$$(2\pi r_v)^2 + (2\pi r_{v0})^2 = \lambda^2. \quad (31)$$

Diese Gleichung (31) gibt zugleich in übersichtlicher Weise Rechenschaft, wie bei Resonanzbeschleunigern mit für alle Umläufe fester Kreisbahn vom Radius  $r$ , (Synchrotron, Frequency Modulated Cyclotron) Frequenz bzw. Wellenlänge  $\lambda$  und Magnetfeld bzw. der Radius  $r_{v0}$  aufeinander abzustimmen sind.

Um wie beim Cyclotron und Betatron eine Richtungsfokussierung der Teilchenbahnen senkrecht zur Ebene der ungestörten Bahnen zu erhalten, sei das rotations-symmetrische Magnetfeld räumlich inhomogen. Für die Punkte eines zum Kreis vom Radius  $r$ , konzentrischen Kreises vom Radius  $r$  in der Ebene der ungestörten Bahnen stehe die magnetische Induktion  $B$  auf der Ebene der ungestörten Bahnen senkrecht und genüge der Bedingung

$$B r^n = B_v r_v^n. \quad (32)$$

Darin ist  $n$  der für die räumliche Inhomogenität charakteristische Exponent. Es gilt  $0 < n < 1$ .

Für ein mit der Energie  $E_v$  in der Zeit  $T_v$  auf dem Kreis vom Radius  $r$  und im Feld  $B$  einmal umlaufendes Teilchen liefert die Newtonsche Gleichung

$$(E_v / c^2) (2\pi / T_v) = e B.$$

Diese Gleichung dividiert durch die entsprechende Gleichung für das synchrone Teilchen liefert bei Berücksichtigen von (32)

$$(E_v / S_v) (T_0 / T_v) = B / B_v = (r_v / r)^n. \quad (33)$$

Aus dem allgemeinen Ausdruck (3) für die Energie ist die Geschwindigkeit des Teilchens

$$2\pi r / T_v = c [1 - (m c^2 / E_v)^2]^{\frac{1}{2}}.$$

Diese Gleichung dividiert durch die entsprechende Gleichung für das synchrone Teilchen liefert

$$(r / r_v) (T_0 / T_v) = \left[ \frac{1 - (m c^2 / E_v)^2}{1 - (m c^2 / S_v)^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (34)$$

Aus (33) und (34)  $r / r_v$  eliminiert, ergibt

$$(T_v / T_0) = \frac{E_v}{S_v} \left[ \frac{(E_v / m c^2)^2 - 1}{(S_v / m c^2)^2 - 1} \right]^{\frac{n/2}{1-n}}. \quad (5')$$



Da die Abb. 1 und 2 und so auch die Gleichung (6) für den Spiral-Beschleuniger unverändert gelten, ist entsprechend (7)

$$\Phi_{r+1} - \Phi_r = 2\pi p \left\{ \frac{E_r}{S_r} \left[ \frac{(E_r/mc^2)^2 - 1}{(S_r/mc^2)^2 - 1} \right]^{\frac{n}{2}} - 1 \right\}, \quad (7')$$

worin

$p = 1/2$  für 2 Beschleunigungen pro Periode der Wechselspannung (Abb. 1),  
 $p = 1$  für 1 Beschleunigung pro Periode der Wechselspannung (Abb. 2),  
 $p = 3/2$  für den beim Spiralbeschleuniger auch interessierenden Fall von 2 Beschleunigungen pro 3 Perioden der Wechselspannung zu setzen ist.

Analog wie beim Linear-Beschleuniger lassen sich aus (2) und (7') bei gegebenen  $p, e U, \cos \Phi_s, E_0, \Phi_1$ , also durch (1) gegebenen  $S_r$ , die Größen  $E_r$  und  $\Phi_r$  in der Reihenfolge  $E_1, \Phi_2, E_2, \Phi_3, \dots$  rekursiv berechnen und die Phasenstabilität der Teilchenbahn beurteilen.

Die Rechnungen betreffend eine zur Bahn eines synchronen Teilchens nah benachbarte Teilchenbahn laufen gleich wie beim Linear-Beschleuniger. Es genügt, die Gleichungen aufzuführen, die eine Änderung erfahren:

$$\Delta \Phi_{r+1} - \Delta \Phi_r = 2\pi p \left[ 1 + \frac{n/(1-n)}{1 - (m^2/S_r)^2} \right] (\Delta E_r/S_r), \quad (11')$$

$$\begin{aligned} & \left\{ (S_r/mc^2) \left[ 1 + \frac{n/(1-n)}{1 - (m^2/S_r)^2} \right] \right\} (\Delta \Phi_{r+1} - \Delta \Phi_r) \\ & - \left\{ (S_{r-1}/mc^2) \left[ 1 + \frac{n/(1-n)}{1 - (m^2/S_{r-1})^2} \right] \right\} (\Delta \Phi_r - \Delta \Phi_{r-1}) \\ & + 2\pi p (e U/mc^2) \sin \Phi_s \Delta \Phi_r = 0, \end{aligned} \quad (12')$$

$$d(\Delta \Phi)/dv = 2\pi p \left[ 1 + \frac{n/(1-n)}{1 - (m^2/S)^2} \right] (\Delta E/S), \quad (14')$$

$$\frac{d}{dv} \left\{ (S/mc^2) \left[ 1 + \frac{n/(1-n)}{1 - (m^2/S)^2} \right] \right\} d(\Delta \Phi)/dv + 2\pi p (e U/mc^2) \sin \Phi \Delta \Phi = 0, \quad (15')$$

$$\frac{d}{dv} [f(u) u d(\Delta \Phi)/dv] + 2\pi p (e U/mc^2) \sin \Phi_s \Delta \Phi = 0, \quad (17')$$

$$\frac{d}{dv} [f(u) v d(\Delta \Phi)/dv] + 2\pi p \operatorname{tg} \Phi_s \Delta \Phi = 0, \quad (18')$$

$$f(u) = (1-n)(2+3u+u^2)/(n+2u+u^2). \quad (35)$$

Für langsame Teilchen, also  $u \ll 1$ , wird aus (18')

$$\frac{d}{dv} [v d(\Delta \Phi)/dv] + [n/(1-n)] \pi p \operatorname{tg} \Phi_s \Delta \Phi = 0. \quad (19')$$

$$\Delta \Phi = (\Phi_1 - \Phi_s) J_0 \{ [n/(1-n)] 4\pi p v \operatorname{tg} \Phi_s \}^{\frac{1}{2}}, \quad (20')$$

$$\Delta \Phi = (\Phi_1 - \Phi_s) \frac{\cos \{ [n/(1-n)] 4\pi p v \operatorname{tg} \Phi_s \}^{\frac{1}{2}} - \pi/4}{\{ [n/(1-n)] \pi^2 p v \operatorname{tg} \Phi_s \}^{\frac{1}{2}}}, \quad (21')$$

$$\{[(1-n)/n] [4\pi v/p \operatorname{tg} \Phi_s]\}^{\frac{1}{2}}, \quad (22')$$

$$(\Phi_1 - \Phi_s) \{[n/(1-n)] \pi^3 p v \operatorname{tg} \Phi_s\}^{-\frac{1}{2}}. \quad (23')$$

Für schnelle Teilchen, also  $u \gg 1$ , lauten die (19') bis (23') entsprechenden Gleichungen

$$\frac{d}{dv} [v d(\Delta\Phi)/dv] + [2/(1-n)] \pi p \operatorname{tg} \Phi_s \Delta\Phi = 0, \quad (19'')$$

$$\Delta\Phi = (\Phi_1 - \Phi_s) J_0 \{[2/(1-n)] 4\pi p v \operatorname{tg} \Phi_s\}^{\frac{1}{2}}, \quad (20'')$$

$$\Delta\Phi = (\Phi_1 - \Phi_s) \frac{\cos \{[2/(1-n)] 4\pi p v \operatorname{tg} \Phi_s\}^{\frac{1}{2}} - \pi/4}{\{[2/(1-n)] \pi^3 p v \operatorname{tg} \Phi_s\}^{\frac{1}{2}}}, \quad (21'')$$

$$[(1-n) 2\pi v/p \operatorname{tg} \Phi_s]^{\frac{1}{2}}, \quad (22'')$$

$$(\Phi_1 - \Phi_s) \{[2/(1-n)] \pi^3 p v \operatorname{tg} \Phi_s\}^{-\frac{1}{2}}. \quad (23'')$$

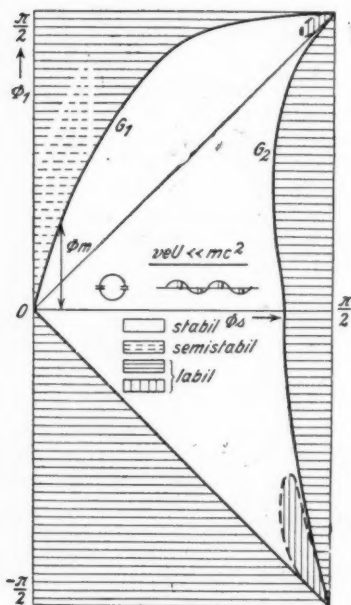


Abb. 6. Spiral-Beschleuniger mit  $n = \frac{1}{2}$ : Einfluß der Startphasen  $\Phi_s$  und  $\Phi_1$  des synchronen bzw. des betrachteten Teilchens auf die Phasenstabilität der Bahnen für langsame Teilchen, also für  $veU < mc^2$ , und 2 Beschleunigungen pro Umlauf und Periode ( $p = \frac{1}{2}$ )

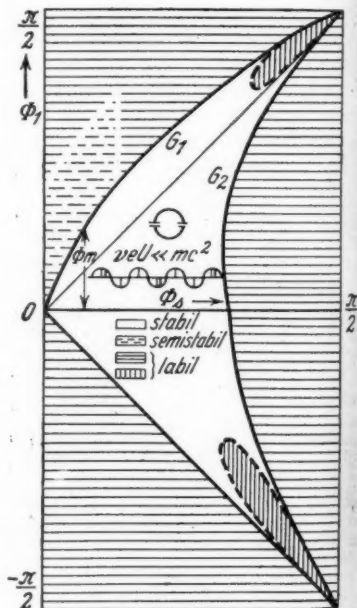


Abb. 7. Spiral-Beschleuniger mit  $n = \frac{1}{2}$ : Einfluß der Startphasen  $\Phi_s$  und  $\Phi_1$  des synchronen bzw. des betrachteten Teilchens auf die Phasenstabilität der Bahnen für langsame Teilchen, also für  $veU < mc^2$ , und 2 Beschleunigungen pro Umlauf und pro 3 Perioden ( $p = \frac{3}{2}$ )

Für  
fällt f  
prakti  
werde  
nach v  
statt

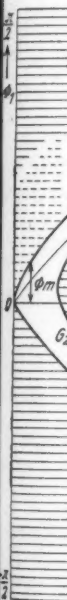


Abb. 8.  
 $n = \frac{1}{2}$ :  
und  $\Phi_1$   
betracht  
Phasen  
schnelle  
 $veU < mc^2$   
pro Um

1. d  
das syn  
2. I  
chen, n  
fokussie  
3. I  
gen sein  
keit) in  
für  $u <$

Für den Fall  $n = 1/2$ , also gleiche radiale wie axiale Richtungsfokussierung, fällt  $f(u)$  monoton von  $f(u) = 2$  bis  $f(u) = 1/2$ , wenn  $u$  von 0 bis  $\infty$  wächst. Bei praktisch interessierenden Amplituden  $U$  der beschleunigenden Wechselspannung werden sich für schwere Teilchen das Argument  $u$ , für Elektronen aber bereits nach wenig Umläufen die Funktion  $f(u)$  mit  $v$  nur noch langsam ändern, so daß statt (18') angenähert geschrieben werden kann

$$\frac{d}{dv} [v d(\Delta\Phi)/dv] + [2\pi p \operatorname{tg} \Phi_s / f(u)] \Delta\Phi = 0. \quad (36)$$

Diskutiert man in der praktisch interessierenden Umgebung des Falles  $n = 1/2$ , also bei ungefähr gleicher Fokussierung in radialer wie in axialer Richtung, die Gleichung (36) analog wie dies für Gleichung (18) geschehen ist, so ergeben sich gegenüber dem Linear-Beschleuniger die folgenden charakteristischen Unterschiede:

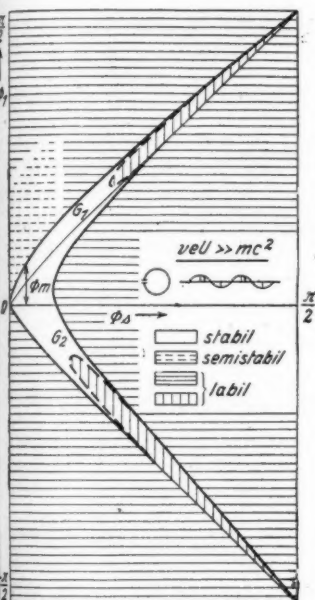


Abb. 8. Spiral-Beschleuniger mit  $n = 1/2$ : Einfluß der Startphasen  $\Phi_s$  und  $\Phi_m$  des synchronen bzw. des betrachteten Teilchens auf die Phasenstabilität der Bahnen für schnelle Teilchen, also für  $v/c < mc^2$ , und 1 Beschleunigung pro Umlauf und Periode ( $p = 1$ )

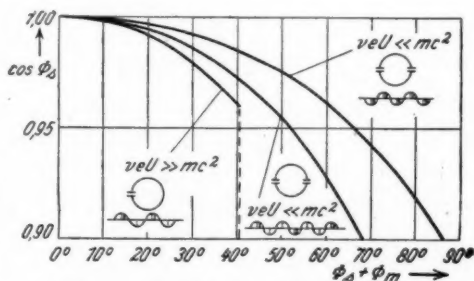


Abb. 9. Spiral-Beschleuniger mit  $n = 1/2$ : Stromspannungskennlinien für langsame Teilchen, also für  $v/c < mc^2$ , und 2 Beschleunigungen pro Umlauf und 1 bzw. 3 Perioden, sowie schnelle Teilchen, also für  $v/c > mc^2$ , und 1 Beschleunigung pro Umlauf und Periode ( $p = 1/2$  bzw.  $p = 3/2$  bzw.  $p = 1$ )

1. das synchrone Teilchen mit der Startphase  $\Phi_s$ , wo  $0 < \Phi_s < \pi/2$ , ist stabil, das synchrone Teilchen mit der negativen Startphase  $-\Phi_s$  aber labil.

2. Es werden nicht nur langsame, sondern auch schnelle Teilchen, also Teilchen, mit einer Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit, in der Phase fokussiert.

3. Der mit der Energie  $S$  wachsende Widerstand des Teilchens gegen Änderungen seiner Phase nimmt mit  $u$  für  $u \gg 1$  (Elektronen nahe der Lichtgeschwindigkeit) infolge der relativistischen Massenänderung etwa viermal langsamer zu als für  $u \ll 1$  (schwere Teilchen mit zur Lichtgeschwindigkeit kleiner Geschwindigkeit).

keit). Man kann diesen Sachverhalt auch so aussprechen: Für Teilchen mit  $u \ll 1$  ist die Änderung der Phase eine Folge der durch die Energiezunahme verursachten Zunahme der Bahngeschwindigkeit. Die Masse der Teilchen bleibt dabei praktisch ungeändert. Für Teilchen mit  $u \gg 1$  dagegen ist die Änderung der Phase eine Folge des durch die Energiezunahme verursachten Massenzuwachses der Teilchen. Die Geschwindigkeit der Teilchen bleibt dabei praktisch ungeändert, nämlich nahe gleich der Lichtgeschwindigkeit.

Im allgemeinen Fall von Bahnen mit beliebigen Wertepaaren  $\{\Phi_s, \Phi_1\}$  der Startphasen innerhalb des relevanten rechteckigen Bereiches

$$0 < \Phi_s < \pi/2; \quad -\pi/2 < \Phi_1 < +\pi/2 \quad (24')$$

ergeben sich für  $n = 1/2$ , also gleiche Fokussierung in radialer wie in axialer Richtung, und für die beiden Sonderfälle langsame bzw. schnelle Teilchen zu (25), (26), (27) entsprechende Gleichungen, nämlich:

Für langsame Teilchen, falls  $E_0 - mc^2$  gegen  $eU$ ,

$$E_v/mc^2 - 1 \quad \text{gegen } 1,$$

$$S_v/mc^2 - 1 \quad \text{gegen } 1$$

vernachlässigbar klein, gilt

$$\eta_v = (E_v/mc^2 - 1)/(S_v/mc^2 - 1), \quad (25')$$

$$\Phi_{v+1} - \Phi_v = 2\pi p (\eta_v^{1/2} - 1), \quad (26')$$

$$v \eta_v = (v-1) r_{v-1} + \cos \Phi_v / \cos \Phi_s. \quad (27')$$

Für schnelle Teilchen, falls  $E_0$  gegen  $E_v$  und  $S_v$  für  $v \neq 0$  vernachlässigbar klein, gilt

$$\eta_v = E_v/S_v, \quad (25'')$$

$$\Phi_{v+1} - \Phi_v = 2\pi p (\eta_v^2 - 1), \quad (26'')$$

$$v \eta_v = (v-1) r_{v-1} + \cos \Phi_v / \cos \Phi_s. \quad (27'')$$

Die Abb. 6 und 7 sind vermittelt der Gleichungen (25'), (26'), (27'), die Abb. 8 vermittelt der Gleichungen (25''), (26''), (27'') berechnet. Die Abb. 9 entsteht aus den Abb. 6, 7, 8 durch Entnahme von  $\cos \Phi_s$  in Funktion von  $\Phi_s + \Phi_m$ . Erläuterungen zu diesen Abbildungen sind nach den entsprechenden Ausführungen über den Linear-Beschleuniger nicht mehr nötig.

Ich danke Herrn Alfred Caprez für seine Hilfe bei den numerischen Rechnungen.

Zürich, Beustweg 8.

(Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1948.)

# **Zur Quantenmechanik regelmäßiger Strukturen endlicher Ausdehnung**

Von S. Flügge

## **Inhaltsübersicht**

Zur Untersuchung aliphatischer Kettenmoleküle und ähnlicher Gebilde wird ein eindimensionales Modell behandelt. Die Schrödingergleichung wird für eine periodische Aufeinanderfolge von  $N$  gleichen Potentialmulden gelöst, wobei  $N$  eine beliebige endliche ganze Zahl ist. Die Methode steht in enger Analogie zu der in der Elektrotechnik entwickelten Methode zur Behandlung von Vierpolketten.

## **1. Einleitung**

Die Quantenmechanik als Rechenkunst kennt heute vor allem zwei große Gebiete, auf denen unsere Kenntnisse recht umfangreich sind, nämlich die vom Wasserstoffatom her entwickelte Mechanik einfacher atomarer Systeme aufsteigend bis zu den einfachsten, meist zweiatomigen Molekülen und die Behandlung unendlich ausgedehnter periodischer Potentialfelder, welche den Zugang zum Verständnis der kristallinen Materie bilden. Zwischen diesen beiden Gebieten liegt ein weiter Raum, der ein physikalisches, ja darüber hinaus allgemein naturwissenschaftliches Interesse beansprucht, den aber bisher der Mangel an geeigneten mathematischen Methoden nur sehr beschränkt erschließbar gemacht hat. Es sind dies regelmäßige, aber endlich begrenzte Strukturen, z. B. die vielatomigen Moleküle, insbesondere etwa die langen Kettenmoleküle der aliphatischen Chemie und der Polymerisate. Bekanntlich nehmen die physikalischen Eigenschaften solcher großen Moleküle auch für eine Reihe sehr grundlegender Fragen der Biologie eine Schlüsselstellung ein. Es sei nur an das vielseitige Interesse erinnert, das die Erscheinungen der Energieleitung in der Physik (Phosphore), Chemie (Farbstoffmoleküle) und Biologie (Chlorophyll, Eiweiß) heute gewonnen haben. Es erscheint auch durchaus denkbar, daß dieser Problemkreis Einsichten für die Theorie des Ferromagnetismus, für die Bildung von Kristall- und Tropfenkeimen erschlosse, und der Nutzen, den die Kernphysik daraus zöge, wenn es gelänge, den Atomkern als endlich-begrenzten Kristallit zu behandeln, liegt auf der Hand.

Die vorliegende Arbeit soll ein erster Versuch sein, zunächst an einem eindimensionalen Problem eine mathematische Methode zur Lösung solcher Fragen zu gewinnen, und zwar soll konkret folgende quantenmechanische Aufgabe gelöst werden:

Eine eindimensionale, endliche Struktur sei beschrieben durch ein Potential  $V(x)$ , welches für  $x < 0$  und  $x > Nl$  verschwindet und sich im Intervall  $0 < x < Nl$  insgesamt  $N$ -mal periodisch wiederholt. Gefragt wird danach, wie sich eine von

$x = -\infty$  her auf diese Struktur auffallende Materiewelle fortpflanzt, d. h. insbesondere, welcher Bruchteil reflektiert und welcher durchgelassen wird.

## 2. Herausschälung des mathematischen Problems

Wir haben die Schrödingergleichung

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi = 0 \quad (1)$$

zu lösen für das soeben beschriebene Potential. Mit der Abkürzung

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2, \quad (2)$$

können wir diese Gleichung für  $x < 0$  durch

$$\psi = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (3a)$$

und für  $x > Nl$  durch

$$\psi = C e^{ik(x-Nl)} + D e^{-ik(x-Nl)} \quad (3b)$$

lösen. Ferner seien im Intervall  $0 < x < l$  zwei partikuläre Integrale  $\psi_1 = u(x)$  und  $\psi_2 = v(x)$  bekannt mit den Eigenschaften, daß  $u$  symmetrisch und  $v$  antisymmetrisch um die Stelle  $x = \frac{1}{2}l$  ist, daß also gilt:

$$\left. \begin{aligned} u(l) &= u(0) & v(l) &= -v(0) \\ u'(l) &= -u'(0) & v'(l) &= v'(0) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Dann können wir die Lösung im Intervall  $0 < x < l$  schreiben

$$\psi = A_1 u(x) + B_1 v(x) \quad (3c)$$

und allgemein im Intervall  $nl < x < (n+1)l$ :

$$\psi = A_{n+1} u(x-nl) + B_{n+1} v(x-nl). \quad (3d)$$

Um nun eine durchgehende Lösung für alle  $x$  zu finden, die an den Stoßstellen der einzelnen Intervalle einschließlich ihrer ersten Ableitung stetig ist und durch Aneinanderfügen der vorstehend genannten Lösungen für die einzelnen Intervalle entsteht, hat man der Reihe nach die folgenden Forderungen zu erfüllen: Bei  $x = 0$  müssen (3a) und (3c) stetig zusammengefügt werden; bei allen Stellen  $x = nl$  von  $n = 1$  bis  $n = N-1$  müssen zwei aufeinanderfolgende Ausdrücke vom Typ (3d) stetig an einander angeschlossen werden, und endlich bei  $x = Nl$  der letzte der Ausdrücke (3d) für  $n = N-1$  mit (3b). Hierbei treten die Funktionen  $u$  und  $v$  lediglich für die Argumente 0 und  $l$  auf infolge der Argumentfestsetzung in (3d). Mit Hilfe der Gln. (4) können wir dann noch die Werte an der Stelle  $l$  durch diejenigen an der Stelle 0 ausdrücken. Im folgenden werden nur noch diese vorkommen, so daß hinfort  $u, v, u', v'$  die Werte dieser vier Funktionen für das Argu-



ment 0 bedeuten sollen. Die Anschlußbedingungen lauten in dieser Schreibweise explizite:

$$\left. \begin{aligned} A + B &= A_1 u + B_1 v \\ ik(A - B) &= A_1 u' + B_1 v' \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} A_n u - B_n v &= A_{n+1} u + B_{n+1} v \\ -A_n u' + B_n v' &= A_{n+1} u' + B_{n+1} v' \end{aligned} \right\} n = 1, 2, \dots, N-1 \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} A_N u - B_N v &= C + D \\ -A_N u' + B_N v' &= ik(C - D) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Aus diesen linearen Gleichungen für die Koeffizienten kann man z. B. aus den zunächst irgendwie vorgegebenen Konstanten  $A, B$  mit Hilfe von (5)  $A_1, B_1$  bestimmen, dann durch wiederholte Anwendung von (6) von  $A_1, B_1$  über  $A_2, B_2$  usw. schrittweise bis zu  $A_N, B_N$  gelangen, endlich aus (7) mit deren Hilfe  $C, D$  ausrechnen, womit das Problem gelöst ist. Die Schwierigkeit dieser rein algebraischen Aufgabe wächst offenbar mit der Zahl  $N$  der Perioden des Potentials rasch an. Die üblichen Methoden gestatten eben nur Aussagen nach dem geschilderten sukzessiven Verfahren bei kleinen  $N$  oder nach einem anderen, hier nicht zu erörternden Verfahren für den Grenzfall  $N \rightarrow \infty$ . Eine Methode anzugeben, die auch für große, aber endliche  $N$  durchführbar ist, wird daher unsere eigentliche Aufgabe sein.

### 3. Lösung des algebraischen Problems

Der Ansatz, den wir zur Durchführung des Programms benutzen, entstammt der Vierpoltheorie der Elektrotechnik, in der ja auch Ketten aus einer größeren Anzahl von Kettengliedern auftreten, welche Schwingungsvorgänge weiterleiten. Wir setzen nämlich an

$$A_{n+1} = G A_n; \quad B_{n+1} = G B_n. \quad (8)$$

Dann ergibt die Vereinigung der Gln. (6) und (8) durch Eliminieren von  $A_{n+1}, B_{n+1}$ :

$$A_n u (1 - G) - B_n v (1 + G) = 0$$

$$A_n u' (1 + G) - B_n v' (1 - G) = 0.$$

Das Verschwinden der Determinante dieses Gleichungssystems für  $A_n, B_n$  legt  $G$  auf einen der zwei Werte fest:

$$G_1 = g, \quad G_2 = \frac{1}{g} \quad (9)$$

mit

$$g = \frac{\mu + \nu}{\mu - \nu}$$

und mit den Abkürzungen

$$\mu = \sqrt{\frac{u}{v}}, \quad \nu = \sqrt{\frac{u'}{v'}}, \quad (10)$$

wobei durch Definition im Falle der Realität von  $\mu, \nu$  jeweils der positive Wert der Wurzel gemeint ist. Zu  $G_1$  gehört dann die Beziehung  $B_n = -\mu \nu A_n$  und zu

$G_2$  die Beziehung  $B_n = +\mu \nu A_n$ . Wegen dieser Zweideutigkeit müssen wir also schreiben:

$$A_{n+1} = G_1^n A_1^{(1)} + G_2^n A_1^{(2)} = g^n A_1^{(1)} + g^{-n} A_1^{(2)}$$

$$B_{n+1} = \mu \nu (-G_1^n A_1^{(1)} + G_2^n A_1^{(2)}) = \mu \nu (-g^n A_1^{(1)} + g^{-n} A_1^{(2)}).$$

Die Spezialisierung dieser beiden Beziehungen auf  $n = 0$  ergibt

$$A_1 = A_1^{(1)} + A_1^{(2)}; \quad B_1 = \mu \nu (-A_1^{(1)} + A_1^{(2)}),$$

woraus sich

$$A_1^{(1)} = \frac{1}{2} \left( A_1 - \frac{1}{\mu \nu} B_1 \right); \quad A_1^{(2)} = \frac{1}{2} \left( A_1 + \frac{1}{\mu \nu} B_1 \right)$$

ergeben, so daß schließlich die Rekursionsformeln entstehen:

$$\left. \begin{aligned} A_{n+1} &= \frac{1}{2} \left[ \left( A_1 - \frac{1}{\mu \nu} B_1 \right) g^n + \left( A_1 + \frac{1}{\mu \nu} B_1 \right) g^{-n} \right] \\ B_{n+1} &= \frac{\mu \nu}{2} \left[ - \left( A_1 - \frac{1}{\mu \nu} B_1 \right) g^n + \left( A_1 + \frac{1}{\mu \nu} B_1 \right) g^{-n} \right] \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

mit deren Hilfe sofort der Sprung von dem ersten zum letzten Glied der Kette vollzogen werden kann. Die vollständige Lösung des Problems wird nunmehr durch die Gln. (5), (11), (7) vermittelt, worin Gl. (11) nur noch für  $n = N - 1$  gebraucht wird, um die Gebiete  $x < 0$  und  $x > Nl$  links und rechts der Kette aneinander anzuschließen.

#### 4. Reflexion einer Welle

Wir nehmen jetzt speziell an, daß die Lösung  $\psi$  für  $x < 0$  aus einem von  $x = -\infty$  her ankommenden Wellenzug  $A e^{ikx}$  und einem durch Reflexion an der Kette zurücklaufenden  $B e^{-ikx}$  besteht; dann ist der Reflexionskoeffizient

$$r = \left| \frac{B}{A} \right|^2. \quad (12)$$

In dem Gebiet  $x > Nl$  hinter der Kette haben wir dann nur die durchgelassene Welle der Amplitude  $C$ ; wir wählen also in Gl. (3b) und (7)  $D = 0$ . Die Durchlässigkeit der gesamten Struktur (der Transmissionskoeffizient) ist dann

$$t = \left| \frac{C}{A} \right|^2. \quad (13)$$

Wir wollen  $r$  oder  $t$  berechnen.

Dazu rollen wir das Problem von rechts her auf. Aus Gl. (7) folgt mit  $D = 0$  durch Eliminieren von  $C$ :

$$B_N = \frac{u' + ik u}{v' + ik v} A_N. \quad (14)$$

Die beiden Gln. (11) für  $n = N - 1$  können wir daher zu einer Beziehung zwischen  $A_1$  und  $B_1$  zusammenziehen, indem wir zuerst mit Hilfe von (14)  $B_N$  durch  $A_N$  ersetzen und dieses dann eliminieren. Es entsteht so nach einfachen Umformungen:

$$B_1 = A_1 \mu \nu \frac{(g^{n-1} - g^{-(n-1)}) + \frac{1}{\mu \nu} \frac{u' + ik u}{v' + ik v} (g^{n-1} + g^{-(n-1)})}{(g^{n-1} + g^{-(n-1)}) + \frac{1}{\mu \nu} \frac{u' + ik u}{v' + ik v} (g^{n-1} - g^{-(n-1)})}. \quad (15)$$

Um den Reflexionskoeffizienten zu erhalten, gehen wir endlich auf (5) zurück, d. h. bei Einführung der Abkürzung

$$\xi = \frac{w'}{k u}, \quad (16)$$

wir schreiben an:

$$\frac{B}{A} = \frac{(1 + i\xi) + \frac{B_1}{A_1} \left( \frac{1}{\mu^2} + i \frac{\xi}{\mu^2} \right)}{(1 - i\xi) + \frac{B_1}{A_1} \left( \frac{1}{\mu^2} - i \frac{\xi}{\mu^2} \right)}. \quad (17)$$

Setzen wir hierin  $B_1/A_1$  aus (15) ein, so erhalten wir nach etwas mühsamer, aber einfacher Umformung, wenn wir noch  $g$  aus (9) einführen, für den Reflexionskoeffizienten

$$r = \frac{\left| \left[ 1 + \xi^2 \left( \frac{1 + \frac{\mu}{v}}{1 + \frac{v}{\mu}} \right)^2 \right] - \left[ 1 + \xi^2 \left( \frac{1 - \frac{\mu}{v}}{1 - \frac{v}{\mu}} \right)^2 \right] \left( \frac{\mu - v}{\mu + v} \right)^{2N} \right|^2}{\left| \left[ 1 - i\xi \frac{1 + \frac{\mu}{v}}{1 + \frac{v}{\mu}} \right]^2 - \left[ 1 - i\xi \frac{1 - \frac{\mu}{v}}{1 - \frac{v}{\mu}} \right]^2 \left( \frac{\mu - v}{\mu + v} \right)^{2N} \right|^2}.$$

Nun gilt aber die Identität

$$\frac{1 - \frac{\mu}{v}}{1 - \frac{v}{\mu}} = - \frac{1 + \frac{\mu}{v}}{1 + \frac{v}{\mu}},$$

so daß sich der Ausdruck weiter vereinfacht zu

$$r = \left| \left[ 1 + \xi^2 \left( \frac{1 + \frac{\mu}{v}}{1 + \frac{v}{\mu}} \right)^2 \right] \cdot \frac{1 - \left( \frac{\mu - v}{\mu + v} \right)^{2N}}{\left[ 1 - i\xi \frac{1 + \frac{\mu}{v}}{1 + \frac{v}{\mu}} \right]^2 - \left[ 1 + i\xi \frac{1 - \frac{\mu}{v}}{1 - \frac{v}{\mu}} \right]^2 \left( \frac{\mu - v}{\mu + v} \right)^{2N}} \right|^2.$$

Dieser Ausdruck enthält außer der Zahl  $N$  der Glieder nur noch zwei Parameter, nämlich

$$g = \frac{\mu + v}{\mu - v} = \frac{1 + \sqrt{\frac{w'}{v'} \cdot \frac{v}{u}}}{1 - \sqrt{\frac{w'}{v'} \cdot \frac{v}{u}}} \quad (18)$$

und

$$p = \xi \frac{1 + \frac{\mu}{v}}{1 + \frac{v}{\mu}} = \frac{u'}{k u} \frac{1 + \sqrt{\frac{v'}{u'} \cdot \frac{u}{v}}}{1 + \sqrt{\frac{u'}{v'} \cdot \frac{v}{u}}}. \quad (19)$$

Damit entsteht

$$r = \left| (1 + p^2) \frac{1 - g^{2N}}{(1 - i p)^2 - (1 + i p)^2 g^{2N}} \right|^2$$

oder noch kürzer

$$r = \left| \frac{1 + i p}{1 - i p} \frac{1 - g^{2N}}{1 - \left( \frac{1 + i p}{1 - i p} \right)^2 g^{2N}} \right|^2. \quad (20)$$

## 5. Diskussion der Ergebnisse

In Gl. (20) haben wir im allgemeinen zwei Vorzeichenfälle zu unterscheiden. Die Vorzeichen von  $u'/u$  und  $v'/v$  können nämlich einander gleich oder entgegengesetzt sein, abgesehen von den Grenzfällen, in denen eine der Funktionen oder ihre Ableitung bei  $x = 0$  verschwindet. Sind die Vorzeichen einander gleich, so sind  $g$  und  $p$  reell, also

$$\frac{1 + ip}{1 - ip} = e^{i\alpha}$$

ein reiner Phasenfaktor, und  $g > 1$  wegen der in Gl. (10) für diesen Fall getroffenen Festsetzung der Wurzelvorzeichen. Mit wachsender Zahl  $N$  wird dann  $g^{2N} \rightarrow 0$ , also  $r \rightarrow 1$  gehen: Je größer  $N$ , um so mehr nähert sich das Verhalten der auftretenden Teilchenwelle der Totalreflexion.

Ganz anders ist das Verhalten für die zwischenliegenden Energiebänder, für welche  $u'/u$  und  $v'/v$  verschiedene Vorzeichen haben. Dann wird

$$\frac{v}{\mu} = \sqrt{\frac{u'}{u} \frac{v}{v'}} = i \operatorname{tg} \varphi$$

imaginär, mithin

$$g = e^{2i\varphi}$$

ein reiner Phasenfaktor und

$$\frac{1 + ip}{1 - ip} = \frac{1 + \xi \operatorname{ctg} \varphi}{1 - \xi \operatorname{ctg} \varphi}$$

eine reelle Zahl. Der Reflexionskoeffizient läßt sich dann durch einfache Umformungen in die Gestalt bringen

$$r = \frac{1}{1 + \left( \frac{2\xi \operatorname{ctg} \varphi}{1 - \xi^2 \operatorname{ctg}^2 \varphi} \right)^2 \frac{1}{\sin^2 2N\varphi}}.$$

Es ist interessant, diesen Ausdruck als Funktion der Zahl  $N$  der Kettenglieder zu betrachten. Er schwankt dann periodisch, und zwar wird das Minimum

$$r = 0 \quad \text{für } 2N\varphi = n\pi$$

( $n$  ganze Zahl) und das Maximum

$$r = \left( \frac{1 - \xi^2 \operatorname{ctg}^2 \varphi}{1 + \xi^2 \operatorname{ctg}^2 \varphi} \right)^2 \quad \text{für } 2N\varphi = \left( n + \frac{1}{2} \right) \pi.$$

Der Fall  $r = 0$  bedeutet aber völlige Durchlässigkeit der Kette für die auffallende Welle. Bei jeder Energie gibt es also bestimmte, von dieser Energie abhängige Gliederzahlen  $N$ , welche die Welle bis auf eine uninteressante Phasenverschiebung ungehindert hindurchlassen.

Marburg (Lahn), Institut für Struktur der Materie der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1948.)

# Die Quantenmechanik und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Von Max Born

Tait Professor of Natural Philosophy

## 1. Einleitung

In Max Plancks wissenschaftlicher Laufbahn hat der Begriff der Entropie von Anfang an einen großen Raum eingenommen, wie es in seiner „Wissenschaftlichen Selbstbiographie“ lebendig geschildert ist. Dieser Begriff war es auch, der ihn zuerst den Weg zu seiner unsterblichen Schöpfung, der Quantentheorie, gewiesen hat. Es sei mir erlaubt, kurz darzustellen, wie sich heute die Entropie und der fundamentale Satz von ihrem dauernden Anwachsen in die auf Plancks Entdeckung aufgebaute Quantenmechanik einordnen<sup>1)</sup>. Die folgenden Betrachtungen beruhen auf Untersuchungen, die gemeinsam mit meinem Mitarbeiter H. S. Green ausgeführt worden sind und an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden<sup>2)</sup>.

## 2. Klassische Statistik

Man kann die klassische statistische Mechanik und die Quantenstatistik so formulieren, daß nicht nur eine formale Übereinstimmung besteht, sondern auch eine Analogie in der Deutung der Formeln.

Wir betrachten zunächst ein klassisches mechanisches System mit den verallgemeinerten Koordinaten und Impulsen  $q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N$  (wofür wir kurz  $q, p$  schreiben) und mit der Hamiltonschen Funktion  $H(p, q)$ . Für irgend zwei Funktionen  $A(p, q)$  und  $B(p, q)$  ist die Poissonsche Klammer definiert durch

$$[A, B] = \sum_k \left( \frac{\partial A}{\partial q_k} \frac{\partial B}{\partial p_k} - \frac{\partial A}{\partial p_k} \frac{\partial B}{\partial q_k} \right). \quad (1)$$

Die totale (oder konvektive) Änderung einer Funktion  $f(t; p, q)$  kann in der Form

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} - [H, f] \quad (2)$$

geschrieben werden. Hieraus entspringen einerseits die kanonischen Bewegungs-

<sup>1)</sup> Die erste, mir bekannte Behandlung des Entropiesatzes vom Standpunkt der Quantentheorie ist enthalten in einer Abhandlung von W. Pauli (Festschrift z. 60. Geburtstag A. Sommerfelds, 1928, Leipzig, Hirzel) deren Inhalt, mehr oder weniger modifiziert, in einigen Lehrbüchern wiedergegeben ist; z. B. E. C. Kemble, *The Fundamental principles of Quantum Mechanics* (New York 1937), und R. C. Tolman, *The Principles of statistical Mechanics* (Oxford 1938). Doch scheint mir diese Methode nicht die einfachste und vollständigste Zurückführung der Thermodynamik auf die Prinzipien der Quantentheorie zu sein.

<sup>2)</sup> M. Born u. H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. London* **192**, 166 (1948).

gleichungen durch Identifizierung von  $f$  mit den  $q_k, p_k$ ; andererseits die Differentialgleichung

$$\frac{df}{dt} - [H, f] = 0, \quad (3)$$

der jedes Integral der Bewegungsgleichungen ( $\frac{df}{dt} = 0$ ) genügen muß.

Diese Gleichung (3) ist auch die Grundlage von Gibbs' statistischer Mechanik. Hier bedeutet  $f$  die Verteilungsdichte in  $2N$ -dimensionalen Phasenraum  $q, p$  für eine statistische Gesamtheit. Gibbs betrachtet nur den Fall des statistischen Gleichgewichts, wo  $f$  von der Zeit nicht explizite abhängt und daher der Gleichung

$$[H, f] = 0 \quad (4)$$

genügt, und insbesondere spezielle Lösungen der Form  $f = f(H)$ , vor allem die „kanonische Verteilung“  $f = e^{\alpha - \beta H}$ .

Es ist nun möglich zu zeigen, daß dieselbe Gleichung (3) auch als Grundlage einer allgemeinen kinetischen Theorie der Materie dienen kann, wo die Verteilungsfunktion  $f$  explizite von der Zeit abhängt<sup>3)</sup>.

Wenn  $f_N$  die Verteilungsfunktion für ein geschlossenes System von  $N$  Teilchen darstellt, so kann man durch Integration daraus die Verteilungsfunktion  $f_s$  für  $s$  Teilchen ableiten; sei

$$\chi_s \dots = \iint d\mathbf{x}^{(s)} d\boldsymbol{\xi}^{(s)} \dots \quad (5)$$

ein Integral-Operator, der auf die rechtwinkligen Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten des letzten der betrachteten Teilchen wirkt, dann hat man für zwei aufeinander folgende Funktionen  $f_s$  und  $f_{s+1}$

$$(N-s) f_s = \chi_{s+1} f_{s+1}, \quad (6)$$

wo die Normierung so getroffen ist, daß  $f_1(t, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$  die gewöhnliche Verteilungsfunktion ist, wie sie in der Gastheorie gebraucht wird, und

$$\int f_1 d\boldsymbol{\xi} = n_1(t, \mathbf{x}) \quad (7)$$

die „Zahldichte“ (Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit). Wenn dann  $f_N$  eine Lösung von (3) ist, so kann man durch mehrfache Anwendung des Operators  $\chi$  zeigen, daß die Verteilungsfunktion  $f_s$  für eine Gruppe von  $s$  Teilchen, die aus dem ganzen System herausgegriffen ist, der Gleichung genügt

$$\frac{df_s}{dt} - [H_s, f_s] = S_s(f_{s+1}), \quad (8)$$

wo  $H_s$  die Hamiltonsche Funktion der  $s$  Teilchen ist und

$$S_s = \sum_{s+1}^i \chi_{s+1} [\Phi^{(i, s+1)}, f_{s+1}]; \quad (9)$$

<sup>3)</sup> M. Born u. H. S. Green, Proc. Roy. Soc. London (A) 188, 10 (1946); H. S. Green, Proc. Roy. Soc. London (A) 189, 103 (1947); M. Born u. H. S. Green, Proc. Roy. Soc. London (A) 190, 455 (1947); M. Born u. H. S. Green, Proc. Roy. Soc. London (A) 191, 168 (1947); H. S. Green, Proc. Roy. Soc. London (im Druck).



diese Größe, die wir die statistische Summe nennen, hängt von der potentiellen Energie zwischen jedem der  $s$  betrachteten Teilchen und einem weiteren  $(s+1)$ ten Teilchen ab, und außerdem von der Verteilungsfunktion  $f_{s+1}$  für eine Gruppe von  $s+1$  Teilchen.

Man kann zeigen, daß für verdünnte Gase die statistische Summe für  $s=1$  genau in das Boltzmannsche Stoßintegral übergeht, und somit die Gleichung (8) in das Grundgesetz der kinetischen Gastheorie<sup>4)</sup>.

Dieselbe Gleichung führt auch zu einer Theorie kondensierter Systeme (Flüssigkeiten, feste Körper) durch allgemeinere Annahmen über die höheren Verteilungsfunktionen<sup>5)</sup>. Doch gehört dies nicht direkt zu unserm Thema, nämlich der Frage, wie die thermodynamische Irreversibilität vereinbar ist mit der exakten Reversibilität der Mechanik.

Dies viel diskutierte Problem — ich erinnere nur an die von Planck in seiner schon erwähnten Selbstbiographie geschilderte Polemik zwischen Zermelo und Boltzmann, und an den großen Artikel im 5. Bande der Mathematischen Enzyklopädie von Paul und Tatjana Ehrenfest — erscheint in unserer Darstellung verhältnismäßig einfach: die Irreversibilität ist eine Folge der Reduktion der exakten mechanischen Gleichung (3) durch Mittelung auf die statistische Gleichung (8), die sich von der Ausgangsgleichung durch das Glied  $S_s$  unterscheidet. Diese Mittelung entspricht in einfachen Fällen dem, was Boltzmann und Planck die Hypothese der molekularen Unordnung nannten. Sie stellt eine absichtliche „Fälschung“ der Mechanik dar, und angesichts dieses Umstandes ist es klar, daß kein Widerspruch zwischen Mechanik und Thermodynamik besteht: sie beruhen auf verschiedenen Grundannahmen. Andererseits ist diese „Fälschung“ durchaus gerechtfertigt angesichts unserer Unkenntnis der mikroskopischen Einzelheiten; sie ist geradezu ein Ausdruck dieser unserer Unwissenheit.

Daß tatsächlich die irreversible Thermodynamik aus der Gleichung (8) folgt, läßt sich streng beweisen mit Methoden, die dem Boltzmannschen Verfahren zum Beweise seines  $H$ -Theorems nachgebildet sind. Man zeigt, daß die Entropie, definiert durch das Integral

$$S = -k \int f \log f dq dp \quad (10)$$

niemals abnimmt unter solchen Bedingungen, die den wirklichen thermodynamischen Verhältnissen entsprechen. Es ist nämlich leicht zu sehen, daß  $S$  zeitlich konstant bleibt, wenn  $f$  die Verteilungsfunktion  $f_N$  eines geschlossenen Systems von  $N$  Teilchen bedeutet. Um Irreversibilität zu erzielen, muß man die Annahme der Geschlossenheit aufgeben. Es genügt aber, wie Green gezeigt hat, zu dem gegebenen System ein einziges Teilchen von nicht bekannter Lage und Geschwindigkeit hinzuzufügen, um das gewünschte Resultat zu erhalten, nämlich daß

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (11)$$

ist, und darüber hinaus, daß das Gleichheitszeichen nur gilt, wenn  $f$  die kanonische Verteilung ist.

<sup>4)</sup> Eine erschöpfende moderne Darstellung der kinetischen Gastheorie ist enthalten im dem Buch von S. Chapman und T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, 1939.

Dies Ergebnis ist vom Standpunkte der klassischen Mechanik durchaus befriedigend und in voller Übereinstimmung mit den Ideen Boltzmanns, Maxwells, Gibbs' und Plancks. Man kann es so zusammenfassen:

Die Natur ist „in Wirklichkeit“ ein reversibler Mechanismus, erscheint uns aber infolge unserer Unkenntnis als ein irreversibler Ablauf. Die Nicht-Umkehrbarkeit des Naturgeschehens ist im Rahmen dieser Auffassung eine praktische Angelegenheit, bedingt durch die Grenzen menschlicher Technik der Beobachtung und Berechnung.

### 3. Quantenmechanik

Ganz anders liegt die Sache gesehen vom Standpunkt der Quantenmechanik, und im Grunde wesentlich befriedigender. In der klassischen Theorie beruht, wie wir sehen, die Irreversibilität auf einem absichtlichen Verzicht auf genaue Kenntnis, mit dem Vorbehalt, daß dieser Verzicht nur provisorisch, nichts Prinzipielles ist, daß ein machtvollerer Geist als der unsere ihn nicht nötig hätte.

Die Quantentheorie verlegt den Verzicht in eine frühere Phase der Überlegung, in die Mechanik selbst, und erklärt ihn als prinzipiell und unvermeidlich.

Der Unterschied der Auffassungen springt schon bei der Betrachtung eines abgeschlossenen Systems in die Augen. In der klassischen Theorie ist es sinnvoll nach den instantanen Lagen der einzelnen Teile eines geschlossenen Systems zu fragen; man tabuliert z. B. die Ephemeriden der Planeten im Sonnensystem. Nicht so in der Quantentheorie. Ein geschlossenes System ist entweder in einem bestimmten stationären Zustande oder in einem Zustande, der als Gemisch der stationären Zustände beschrieben werden kann. Die Quantenzahlen und Mischungszahlen sind konstant; sie können unter Umständen theoretisch berechnet werden, entziehen sich aber jeder experimentellen Kontrolle. Denn Beobachtung ist ein Eingriff, der die Verteilungszahlen über die Quantenzustände ändert; es ist ein dynamischer Vorgang, eine Wechselwirkung mit der Außenwelt. Unsere Kenntnis z. B. von den stationären Zuständen eines Atoms beruht auf der Wechselwirkung mit Lichtquanten oder Elektronen.

Dynamische Probleme können in der Quantentheorie nur dadurch formuliert werden, daß man das betrachtete System (Hamilton-Funktion  $H_0$ ) als Teil eines größeren Systems (Hamilton-Funktion  $H$ ) ansieht, so daß

$$H = H_0 + V \quad (12)$$

ist; oder umgekehrt: dadurch, daß man ein System ( $H$ ) in zwei zerlegt, von denen eines ( $H_0$ ) uns interessiert, während der Rest ( $V$ ) nur die Rolle einer „Störung“ spielt (die von der Zeit explizite abhängen kann). Oft ist diese Trennung durch die Fragestellung selbst vorgeschrieben (z. B. bei den stationären Zuständen „isolierter“, d. h. nur mit dem Lichtfeld gekoppelter Systeme); oft ist sie aber ganz willkürlich. Z. B. wenn man die Bildung eines Wassermoleküls  $H_2O$  aus den Atomen betrachtet, so kann man nach den stationären Zuständen des ganzen Systems fragen — das ist ein statisches Problem; oder man kann die Trennung  $H_2 + O$  ins Auge fassen und fragen, wie das Wasserstoff-Molekül auf das sich nähernde Sauerstoff-Atom reagiert; oder man kann diese Frage für die Spaltung  $HO + H$  stellen — die letzteren zwei Probleme sind dynamisch.

Diese prinzipielle Willkür in der Trennung (12) ist der Ausdruck des viel diskutierten Prinzips der Quantenmechanik, daß diese nicht unabhängig vom Beobachter existierende Zustände einer objektiven, äußeren Welt beschreibt, sondern den Eindruck, den der Beobachter von dieser Welt durch eine bestimmt gestellte Frage, mit Hilfe eines bestimmt gewählten Experiments gewinnt.

Man kann nunmehr Quantenmechanik und Quantenstatistik in Analogie zur klassischen Theorie formulieren durch Benutzung des von v. Neumann und Dirac eingeführten statistischen Operators  $\varrho$ . Für den Fall abgeschlossener Systeme läßt sich  $\varrho$  explizite durch die Eigenfunktionen  $\Psi_n(q)$  des Systems ausdrücken; man erhält für die  $q$ -Matrix-Darstellung von  $\varrho$

$$\varrho(q, q') = \sum_n w_n \Psi_n(q) \Psi_n^*(q'), \quad (13)$$

wo  $w_n$  die Besetzungszahl (Wahrscheinlichkeit) des Zustandes  $n$  ist. Eine ausführliche Darstellung der Quantenstatistik von Gleichgewichtszuständen mit Hilfe dieser Formel ist von Husimi<sup>5)</sup> gegeben worden.

Für Nicht-Gleichgewichte wird die Darstellung (13) ungültig; man hat dann für  $\varrho(t; q, q')$  die Differentialgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} - [H, \varrho] = 0, \quad (14)$$

wo die Klammer den (normierten) Kommutator bedeutet, der bekanntlich (nach Dirac) der Poissonschen Klammer entspricht:

$$[A, B] = \frac{i}{\hbar} (A B - B A). \quad (15)$$

Die Gleichung (14) ist formal völlig analog (3), und eine beträchtliche Reihe von Folgerungen können aus ihr in derselben Weise abgeleitet werden, wie in der klassischen Theorie. Man hat nur den klassischen Integral-Operator  $\chi$ , definiert durch (5), zu ersetzen durch die Vorschrift: wenn  $q$  die Variablen  $q_1, q_2, \dots, q_{s+1}$  repräsentiert und  $q'$  die Variablen  $q'_1, q'_2, \dots, q'_{s+1}$ , so setze man  $q_{s+1} = q'_{s+1}$  (Diagonalelement bezüglich der letzten Variablen) und integriere über  $q_{s+1}$  (Spur-Bildung); dann hat man, in Analogie zu (6),

$$(N - s) \varrho_s = \chi_{s+1} \varrho_{s+1}, \quad (16)$$

wo  $\varrho_s$  die um ein Teilchen reduzierte Matrix ist. Diese Normalisierung bedeutet, daß die „Zahldichte“ durch das Diagonal-Element von  $\varrho_1$  gegeben ist; die Gleichung

$$\varrho_1(t; x, x) = n_1(t, x) \quad (17)$$

tritt an die Stelle von (7).

Mit diesen Definitionen lassen sich die Gleichungen (8), (9) ungeändert auf die Quantenmechanik übertragen, wenn darin  $f$  durch  $\varrho$  ersetzt wird.

<sup>5)</sup> K. Husimi, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. (3), 22, 264 (1940).

Die hydro-thermodynamischen Gleichungen für Gase und auch für kondensierte Materie können dann ebenso abgeleitet werden, wie in der klassischen Theorie; nur werden die Ausdrücke für die darin auftretenden Mittelwerte (mittlere Geschwindigkeit, Energie, Spannung, Energiestrom) wesentlich anders, da anstatt von Integrationen über Geschwindigkeiten Spur-Bildungen auftreten. Auf diese Weise erhält man z. B. die Theorie der Quantenflüssigkeiten und eine Erklärung der sonderbaren Eigenschaften von Helium II. Jedoch kann ich hierauf nicht eingehen.

Man könnte nun versuchen, den Entropiesatz aus den Gleichungen (8) und (9) in analoger Weise abzuleiten wie in der klassischen Theorie. Es stellt sich jedoch heraus, daß es viel einfacher ist, ihn direkt auf die Grundgleichung der Quanten-Dynamik zu stützen, anstatt auf das spezielle Reduktions-Verfahren, das zur Ableitung der kinetischen Theorie der Materie geeignet ist.

Man kann nämlich das durch (12) definierte quanten-dynamische Problem ganz allgemein durch ein Störungsverfahren lösen. Zu diesem Zwecke benutzt man als Variable die Integrale der ungestörten Bewegung, d. h. die Gesamtheit der (voneinander unabhängigen) Operatoren  $A_1, A_2, \dots$ , die mit  $H_0$  kommutieren. Diese sind natürlich nicht Integrale von  $H$ . Alle Operatoren lassen sich dann als Matrizen in den Eigenwerten  $\lambda$  (für  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ ) von  $A_1, A_2, \dots$  ausdrücken, z. B. der statistische Operator als  $\varrho(t; \lambda, \lambda')$ . Das Diagonalelement dieser Matrix

$$P(t, \lambda) = \varrho(t; \lambda, \lambda) \quad (18)$$

stellt die Wahrscheinlichkeit des Zustandes  $\lambda$  von  $H_0$  zur Zeit  $t$  dar; seine Anfangswerte (für  $t=0$ ) seien mit  $P(\lambda)$  bezeichnet und so normiert, daß

$$\sum_{\lambda} P(\lambda) = 1. \quad (19)$$

Die Funktion  $\varrho(t; \lambda, \lambda')$  kann durch ein Störungsverfahren aus der Differentialgleichung (14) bestimmt werden. Mein Mitarbeiter Green hat sogar eine elegante Formel gefunden, die die vollständige Lösung durch ein Produkt von Exponentialfunktionen von Operatoren darstellt. Hier brauchen wir nur die niederste Annäherung, die mit wohlbekannten elementaren Methoden gefunden werden kann und

$$P(t, \lambda) = P(\lambda) + \sum_{\lambda'} J(\lambda, \lambda') \{P(\lambda') - P(\lambda)\} + \dots \quad (20)$$

lautet, wo

$$J(\lambda, \lambda') = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V(t; \lambda, \lambda') e^{\frac{i}{\hbar}(E-E')t} dt \right|^2 \dots \quad (21)$$

$E$  bedeutet die Energie des ungestörten Systems im Zustande  $\lambda$ ,  $E'$  die im Zustande  $\lambda'$ . Aus (19) und (20) folgt sofort

$$\sum_{\lambda} P(t; \lambda) = 1. \quad (22)$$

Wenn insbesondere die  $\lambda$ -Werte praktisch kontinuierlich sind (wie in fast allen Anwendungen) und wenn  $V$  nicht explicite von der Zeit abhängt (das Gesamtsystem

$H$  ist geschlossen), so läßt sich das Integral (20) in bekannter Weise auswerten und wird proportional der Zeit:

$$J(\lambda, \lambda') = t \frac{2\pi}{h} |V(\lambda, \lambda')|^2 \delta(E - E'). \quad (23)$$

Der Faktor von  $t$  ist die Übergangswahrscheinlichkeit für die Zeiteinheit, die, wie der  $\delta$ -Faktor zeigt, verschwindet, wenn der Energie-Erhaltungssatz verletzt ist.

Nummehr kann man sofort zur Thermodynamik übergehen. Hier hat man genau den Fall, für den unsere Näherungsformel (20) gilt, nämlich zwei (oder mehrere) Körper, die erst isoliert sind und dann in thermischen Kontakt gebracht werden. Es ist klar, daß in diesem Falle der „interessante“ Anteil der gesamten Hamiltonfunktion die Summe

$$H_0 = H^{(1)} + H^{(2)} \quad (24)$$

ist, wo  $H^{(1)}$  die Hamiltonfunktion des isolierten ersten Teils,  $H^{(2)}$  die des zweiten bedeutet, während die Störung  $V$  als klein betrachtet werden kann, solange von Oberflächen-Erscheinungen abgesehen wird.

Die Integrale  $A$  zerfallen hier in zwei Gruppen:  $A^{(1)}$  (für  $A_1^{(1)}, A_2^{(1)} \dots$ ) und  $A^{(2)}$  (für  $A_1^{(2)}, A_2^{(2)}, \dots$ ) entsprechend den beiden Teilen, mit den Eigenwerten  $\lambda^{(1)}$  ( $\lambda_1^{(1)}, \lambda_2^{(1)} \dots$ ) und  $\lambda^{(2)}$  ( $\lambda_1^{(2)}, \lambda_2^{(2)}, \dots$ ).

Nun definieren wir die Entropie durch

$$S = -k \sum_{\lambda} P(t, \lambda) \log P(t, \lambda), \quad (25)$$

wo die Summe über alle Eigenwerte zu erstrecken ist, d. h. für das erste Teilsystem über alle  $\lambda^{(1)}$ , für das zweite über alle  $\lambda^{(2)}$ , und für das ganze System über  $\lambda^{(1)}$  und  $\lambda^{(2)}$ .

Aus der Differentialgleichung (14) erschließt man leicht, daß für zwei schwach gekoppelte Systeme die Lösung  $Q$  sich multiplikativ aus  $Q_1$  und  $Q_2$  für die Teilsysteme zusammensetzt, und daraus folgt

$$P(t; \lambda^{(1)}, \lambda^{(2)}) = P_1(t; \lambda^{(1)}) P_2(t; \lambda^{(2)}). \quad (26)$$

Aus (22) und (23) folgt dann sogleich die Additivität der Entropie:

$$S = S_1 + S_2. \quad (27)$$

Wenn man ferner in (25) den Ausdruck (20) für  $P(t, \lambda)$  einsetzt und höhere Potenzen der Übergangs-Wahrscheinlichkeiten  $J(\lambda, \lambda')$  vernachlässigt, erhält man

$$S = S_0 + \frac{1}{2} k \sum_{\lambda, \lambda'} J(\lambda, \lambda') Q(\lambda, \lambda'), \quad (28)$$

wo

$$Q(\lambda, \lambda') = \{P(\lambda) - P(\lambda')\} \log \frac{P(\lambda)}{P(\lambda')}, \quad (29)$$

eine Größe, die immer positiv ist, außer wenn  $P(\lambda) = P(\lambda')$  ist, in welchem Falle sie verschwindet. Es ist in der Tat dieselbe Kombination von Wahrscheinlichkeiten, die in Boltzmanns klassischem Beweise seines  $H$ -Theorems auftritt.

(28) zusammen mit (21) zeigt nun sofort, daß  $S$  dauernd wächst, außer wenn  $P(t, \lambda) = P(t, \lambda')$  für alle Quantenzahlen  $\lambda, \lambda'$ , für die  $J(\lambda, \lambda') \neq 0$  ist; in diesem Falle bleibt  $S$  konstant, denn wenn dieser Zustand als Anfangszustand gewählt wird, verschwindet  $Q$ .

Damit ist der Entropiesatz in größter Allgemeinheit aus den Grundsätzen der heutigen Physik abgeleitet.

Werfen wir noch einen Blick auf das statistische Gleichgewicht. Wie wir gesehen haben, verschwindet  $J(\lambda, \lambda')$  immer, wenn  $E \neq E'$  ist. Wenn wir uns auf den Fall beschränken, daß kein anderes Integral existiert, für das ein Erhaltungssatz gilt, so können wir  $P(\lambda)$  durch  $P(E)$  ersetzen und haben wegen  $E = E^{(1)} + E^{(2)}$

$$P(E^{(1)} + E^{(2)}) = P_1(\lambda^{(1)}) P_2(\lambda^{(2)}), \quad (30)$$

wo  $E^{(1)}$  nur von  $\lambda^{(1)}$  und  $E^{(2)}$  nur von  $\lambda^{(2)}$  abhängt. Aus dieser Funktionalgleichung folgt in bekannter Weise

$$P = e^{\alpha - \beta E}, \quad P_1 = e^{\alpha_1 - \beta E^{(1)}}, \quad P_2 = e^{\alpha_2 - \beta E^{(2)}} \quad (31)$$

mit

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2, \quad E = E^{(1)} + E^{(2)}, \quad (32)$$

während  $\beta$  in allen drei Ausdrücken dieselbe Größe ist, die leicht (durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes) mit der reziproken Temperatur identifiziert werden kann.

Wenn andere Erhaltungssätze bestehen, erhält man ohne weiteres die entsprechenden verallgemeinerten Formeln der Gibbsschen statistischen Mechanik (z. B. für variable Zeichenzahlen der Teilsysteme  $n_1$  und  $n_2$ , aber konstanter Gesamtzahl  $n$  die bekannten Zusatzterme  $\mu n, \mu n_1, \mu n_2$  in den Exponenten von (31), wo  $\mu$  das chemische Potential ist).

Die hier benutzte Schlußweise ist ersichtlich dieselbe, die Maxwell in seiner ersten Ableitung des Geschwindigkeits-Verteilungsgesetzes für Gase angewandt hat, indem er die Komponenten der Geschwindigkeit als statistisch unabhängig betrachtete. Während diese Annahme sehr anfechtbar ist, ist die Anwendung der Methode auf die Integrale  $A$  vollständig steng und einwandfrei.

Die hier gegebene Begründung der Thermodynamik zeigt deutlich, daß die Wurzel der Irreversibilität schon in der mechanischen Grundlage steckt, nämlich in der rein quantenmechanischen Formel (20) für die Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit. Diese Formel besagt, daß die dynamischen Elementarprozesse statistisch unabhängige Übergänge sind, nach der Art radioaktiver Umwandlungen. Darin ist bereits alles wesentliche der Irreversibilität enthalten, das nur durch die Einführung der Entropie ins rechte Licht gesetzt wird.

University of Edinburgh, Scotland.

(Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1948.)



## **Einige Bemerkungen zu den Einfangquerschnitten langsamer und schneller Neutronen bei schwereren Elementen**

*Von Lise Meitner*

Die Einfangquerschnitte langsamer Neutronen sind im Laufe der letzten Jahre für eine Anzahl verschiedener Elemente gemessen worden. Von Bor 10 und Li 6 abgesehen wurden bei leichten Elementen sehr kleine Absorptionsquerschnitte erhalten. So gibt Volz<sup>1)</sup> für Beryllium einen Einfangquerschnitt  $\sigma = 3 \cdot 10^{-28}$  cm<sup>2</sup> an und in einer neueren Untersuchung fanden Muehlhouse und Goldhaber<sup>2)</sup>, daß Be, O, F und Si Absorptionsquerschnitte  $\sigma < 10^{-28}$  cm<sup>2</sup> besitzen. Bei diesen leichten Elementen erklärt sich das Auftreten so kleiner Einfangquerschnitte — oder richtiger so kleiner Wirkungsquerschnitte für ( $n\gamma$ )-Prozesse — aus dem großen Abstand der Kernniveaus.

Auffallender ist das Vorkommen kleiner Absorptionsquerschnitte für langsame Neutronen bei so schweren Elementen wie Blei und Wismut, für die Maurer und Ramm<sup>3)</sup> Einfangquerschnitte von der Größenordnung  $10^{-27}$  cm<sup>2</sup> gefunden haben, wobei die Größe der Wirkungsquerschnitte aus Aktivitätsmessungen gewonnen wurde. Muehlhouse und Goldhaber, die direkte Absorptionsmessungen ausführten, geben in guter Übereinstimmung mit Maurer und Ramm für Bi einen Wert  $< 10^{-28}$  cm<sup>2</sup> an. Maurer und Ramm betonten auch, daß Pb und Bi unverlangsamte Li + D-Neutronen in relativ erheblicher Zahl anlagern.

Zur Erklärung der kleinen Einfangquerschnitte für langsame Neutronen ziehen die deutschen Forscher zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder nimmt die Dichte der Kernniveaus in der Höhe der Neutronenbindungsenergie nach anfänglichem Ansteigen mit der Massenzahl  $A$  am Ende des periodischen Systems wieder ab, was allerdings wie die Verfasser betonen, einen Widerspruch mit dem Bohrschen Tröpfchenmodell bedeuten würde, da dieses ein allmähliches ungefähres Konstantwerden der Niveaubestände erwarten läßt. Denn für eine gegebene Anregungsenergie sinken zwar die Niveaubestände mit wachsendem  $A$ , aber gleichzeitig nimmt die Bindungsenergie mit steigendem  $A$  ab. Indessen sollten sich dann Elemente in der Nähe von Pb, wie Au oder Hg ähnlich verhalten, was nicht der Fall ist.

Oder — so schließen Maurer und Ramm — es existieren Spinauswahlregeln, die das Auftreten der kleinen Einfangquerschnitte bedingen. Bi hat den Spin  $\frac{9}{2}$  und tritt beim Einfangprozeß des Bleies (Pb<sup>208</sup>) als Endkern, beim Einfangprozeß des Wismuts als Anfangskern auf. Der Gesamtprozeß muß daher in beiden Fällen mit einer erheblichen Änderung des Gesamtimpulsmomentes verknüpft sein, da sowohl Pb<sup>208</sup> als Po<sup>210</sup> den Spin Null haben, eine Änderung, die nicht

<sup>1)</sup> H. Volz, Z. Physik **121**, 201 (1943).

<sup>2)</sup> C. O. Muehlhouse and M. Goldhaber, Physic. Rev. **70**, 85 (1946).

<sup>3)</sup> W. Maurer und W. Ramm, Z. Physik **119**, 602 (1942).

den Beta-Übergängen zugeschrieben werden kann, da diese maximal einfach verboten sind.

Ein Einfangen langsamer Neutronen kann nur mit einer Änderung des Bahnimpulses  $\Delta l = 0$  erfolgen, weil sonst die Unsicherheit in der räumlichen Lage des Neutrons, also — klassisch betrachtet — der Stoßabstand zwischen Neutron und Kern erheblich größer wird als der Kernradius. Sieht man vom Spin des Neutrons ab, so muß der primär gebildete Zwischenkern den gleichen Gesamtimpuls haben wie der Anfangskern. Da jedoch der Zwischenkern hoch angeregt ist, kann er durch Emission von Gammastrahlen in verschiedenen Übergängen in tiefere Energiezustände gelangen, die ganz andere Impulsmomente besitzen können als der Anfangskern.

Für Neutronen von mehreren 100 Kev oder größerer Energie kann — wegen der viel kleineren De Broglie-Wellenlänge — auch ein Einfangen mit Änderung des Gesamtimpulses stattfinden. Ob aber diese Tatsache etwas mit dem Befund von Maurer und Ramm zu tun hat, wonach das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte für schnelle und langsame Neutronen bei Pb und Bi viel größer ist als bei Ag, das den Spin  $1/2$  hat, scheint fraglich. Zur Erklärung dieses Befundes genügt ja schon der Umstand, daß Ag einen größenordnungsmäßig so verschiedenen Einfangquerschnitt für langsame Neutronen hat.

Außerdem besitzt Indium, das auch den Kernspin  $9/2$  hat, einen sehr großen Einfangquerschnitt im thermischen Gebiet, der durch sein erstes sehr starkes Resonanzniveau bei 1,44 ev bedingt ist.

Ich bin von einer ganz anderen Beobachtung aus auf eine ähnliche Fragestellung gekommen. Gelegentlich der Bestrahlung eines Niobpräparates, das 2% Tantal enthält, mit unverlangsamten Li + D-Neutronen ( $E_D = 6$  Mev) ergab sich (bezogen auf die Gesamtzahl der Neutronen) der Einfangquerschnitt dieser Neutronen im Prozeß  $Ta^{181} (n\gamma) Ta^{182}$  als rund 500mal größer als der Wirkungsquerschnitt für den Prozeß  $Nb^{93} (n, 2n) Nb^{92}$ . Dieses Ergebnis schien überraschend, denn nach der von Weißkopf und Ewing<sup>4)</sup> entwickelten Theorie für die Ausbeute an Kernreaktionen sollte, wenn man für die Bildung von  $Nb^{93}$  den aus den Messungen von Wiedenbeck<sup>5)</sup> sich ergebenden Schwellenwert der Energie von 12 Mev verwendet, dieser Wirkungsquerschnitt von der Größenordnung  $10^{-26}$  cm<sup>2</sup> sein. Allerdings sind auch die von Weißkopf und Ewing für  $(n\gamma)$ -Prozesse schneller Neutronen angegebenen Wirkungsquerschnitte gegenüber den in den nachstehenden Versuchen gefundenen größenordnungsmäßig zu klein, aber die Verfasser weisen darauf hin, daß die berechneten Emissionswahrscheinlichkeiten für Gammastrahlen nur eine sehr rohe Schätzung der in Betracht kommenden Größenordnung sind.

Es konnte jedenfalls versucht werden, durch eine Messung der relativen Einfangquerschnitte für schnelle und langsame Neutronen von  $Ta^{181}$  zu entscheiden, ob sich der Tantal kern oder der Niob kern anormal verhält.

Als die nachstehend beschriebenen Versuche im Jahr 1944 begonnen wurden, lagen nur wenige Angaben über die bei Bestrahlung mit schnellen und langsamen Neutronen erzeugten Tantal isotope vor. In den Tabellen von Seaborg<sup>6)</sup> ist die

<sup>4)</sup> V. F. Weisskopf and D. H. Ewing, *Physic. Rev.* **57**, 472 (1940).

<sup>5)</sup> M. L. Wiedenbeck, *Physic. Rev.* **70**, 435 (1946).

<sup>6)</sup> Glenn T. Seaborg, *Table of Isotopes*, 1. January 1944.

Halbwertszeit für  $Ta^{182}$  zu 97 Tagen und die maximale Energie der primären Betastrahlen zu 0,98 Mev angegeben. Die Messungen an dem tantalhaltigen Niobpräparat, die sich über mehr als 500 Tage erstreckten, hatten dagegen Werte zwischen 113 und 118 Tage ergeben. Außerdem wurde aus Absorptionsmessungen in Aluminium eine maximale Energie für die Betastrahlen gefunden, die sehr nahe mit der für Niob<sup>92</sup> übereinstimmte, was bei der Berechnung der oben angegebenen relativen Einfangquerschnitte eine Korrektur erübrigte. Es schien daher jedenfalls angezeigt, die Daten nochmals zu überprüfen.

Es wurden zwei Proben Tantalsäure, die von Heyl in Berlin stammten und als „reinst“ bezeichnet waren, unter identischen geometrischen Bedingungen mit unverlangsamten, bzw. mit innerhalb 5 cm Paraffin verlangsamten  $Li + D$ -Neutronen einige Stunden lang bestrahlt und die zeitliche Änderung der Aktivität 230 Tage lang gemessen. Beide Präparate zeigten anfänglich einen schnellen Abfall, der einem Gemisch aus einer Aktivität von  $9 \pm 1$  Stunde Halbwertszeit und einer Aktivität von  $18 \pm 2$  Minuten entsprach. Der Vergleich der Aktivitäten für schnelle und langsame Neutronen (natürlich auf gleiche Tantalmengen und gleiche Bestrahlungsdauer bezogen) ergab eine Schwächung bei Bestrahlung in Paraffin, um einen Faktor von rund 1,5 für die 9-Stunden-Aktivität und einen Faktor von rund 2 für die 18-Minuten-Aktivität. Der Unterschied in den beiden Faktoren rührt vielleicht von der verschiedenen Energie der Betastrahlen her, da für die Bestrahlung in Paraffin etwas dickere Schichten verwendet wurden, um nicht zu geringe Aktivitäten zu erhalten. Da es sich aber bei der Analyse der Abfallskurven um Differenzbildungen an recht schwachen Aktivitäten handelte, kann der Unterschied in den Faktoren auch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Beide Aktivitäten, die zuerst von Oldenberg bei Neutronenbestrahlung beobachtet worden sind<sup>7)</sup>, werden nur durch schnelle Neutronen erzeugt und sind dem Prozeß  $Ta^{181}$  ( $n, 2n$ )  $Ta^{180}$  zuzuordnen.

Für  $Ta^{182}$  wurde aus den Abfallskurven eine Halbwertszeit von  $118 \pm 3$  Tagen erhalten, Messungen der Absorption der Betastrahlen in Aluminium ergaben unter Berücksichtigung, daß das verwendete Aluminiumzählrohr eine Wandstärke von 0,1 mm hatte, eine Reichweite von  $0,23 \pm 0,03$  g/cm<sup>2</sup>, was einer Energie von rund 0,6 Mev entspricht. Dieser Wert kann möglicherweise etwas zu hoch sein, weil das Tantal in relativ dicker Schicht vorlag (ca. 100 mg/cm<sup>2</sup>), so daß in der Absorptionskurve für Aluminium die in dem viel schwereren Tantal von der Gammastrahlung erzeugten Sekundärelektronen (die Energien bis zu 1 Mev besitzen können) mitgemessen wurden. Dafür spricht auch der von Rall und Wilkinson<sup>8)</sup> in neuen Versuchen erhaltene kleinere Wert von 0,53 Mev, dem die viel genaueren Messungen in einem magnetischen Linsenspektrograph zugrunde liegen.

Um zu kontrollieren, ob das Verhältnis der Aktivitäten für schnelle und langsame Neutronen bei  $Ta^{181}$  etwa erheblich größer ist als bei Nachbar-elementen mit kleinerem Kernspin, wurden identische Versuche für Ta und Au ausgeführt. Au hat sehr wahrscheinlich den Kernspin  $\frac{1}{2}$  und besitzt nur ein einziges Resonanzniveau für langsame Neutronen bei 4,8 ev<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> O. Oldenberg, *Physic. Rev.* **53**, 35 (1938).

<sup>8)</sup> Waldo Rall and Roger C. Wilkinson, *Physic. Rev.* **71**, 321 (1947).

<sup>9)</sup> W. W. Havens Jr., C. S. Wu, L. J. Rainwater and C. L. Meaker, *Physic. Rev.* **71**, 165 (1947).

Ta hat nach neuesten Messungen<sup>9)</sup> sein Hauptresonanzniveau bei 4,1 ev und außerdem schwächere Resonanzen bei 13, 22 und 37 ev. Das Hauptresonanzniveau ist rund für die Hälfte des Einfangquerschnittes im Gebiet thermischer Neutronen verantwortlich.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß sowohl Ta als Au unter identischen geometrischen Bedingungen einmal durch 2 mm Cd allseitig geschützt mit unverlangsamten Li + D-Neutronen und andererseits unter Festhaltung der geometrischen Bedingungen (natürlich ohne Cd) innerhalb 5 cm Paraffin bestrahlt und die erhaltenen Intensitäten durch Aktivitätsmessungen bestimmt wurden. Für Au wurde das Intensitätsverhältnis aus den Gammastrahlungsmessungen genommen, was den Vorteil hatte, daß unbeschadet der nicht ganz gleichen Dicke der beiden Goldbleche (298 mg/cm<sup>2</sup> bzw. 276 mg/cm<sup>2</sup>) die Umrechnung aus dem Gesamtgewicht gemacht werden konnte. Natürlich wurde der zeitliche Abfall der beiden Bleche kontrolliert. Die Kurven ergaben (über 10 Tage gemessen) eine Halbwertszeit von  $2,7 \pm 0,2$  Tage. Erst nach 10 Tagen wurde für das mit schnellen Neutronen bestrahlte Präparat der Einfluß von Au<sup>198</sup> merkbar. Für das Tantal konnten nur die Betastrahlen gemessen werden. Es wurden dünne Schichten von 14,4 bzw. 17,2 mg/cm<sup>2</sup> in einem Aluminium-Zählrohr von nur 45  $\mu$  Wandstärke miteinander verglichen. Die Messungen wurden in gewissen zeitlichen Abständen wiederholt und das Mittel (natürlich auf gleiche Mengen bezogen) aus den erhaltenen Werten gebildet. Der Hauptteil der bestrahlten Tantalproben wurde zur Messung des zeitlichen Abfalls verwendet, der über 220 Tage verfolgt wurde und für die Halbwertszeit von Ta<sup>183</sup> den Wert  $117 \pm 2$  Tage ergab.

Das Verhältnis der Aktivitäten für die schnellen bzw. für die in Paraffin verlangsamten Neutronen ergab sich bei Au zu 0,075, bei Ta zu 0,24. Berücksichtigt man, daß unter den verwendeten Bestrahlungsbedingungen noch etwa 60% der schnellen Neutronen in Paraffin wirksam waren, so erhält man für die obigen Verhältnisse bei Au den Wert 0,077 und bei Ta den Wert 0,26.

Das Verhältnis ist also in beiden Fällen von derselben Größenordnung, in Ta rund 3,4mal größer als in Au.

Nach neuen, sehr genauen Messungen der Einfangquerschnitte<sup>9)</sup> mit mono-energetischen Neutronen ist der Absorptionsquerschnitt für C-Neutronen bei Gold  $\sigma = 90 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> und bei Tantal  $\sigma = 15,9 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. Berücksichtigt man, daß unter den hier eingehaltenen Bestrahlungsbedingungen die Anzahl von C-Neutronen etwa  $\frac{1}{10}$  der ursprünglich vorhandenen unverlangsamten Neutronen betragen dürfte, so folgt, daß unter Zugrundelegung der gemessenen Aktivitäten von Au<sup>198</sup> und Ta<sup>183</sup> die absoluten Einfangquerschnitte für unverlangsamte Li + D-Neutronen sich zu  $6,7 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>2</sup>, bzw.  $3,8 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>2</sup> ergeben. Die Werte sollten auf rund 20% richtig sein.

Aus den von Ewing und Weisskopf angegebenen Tabellen für ( $n\gamma$ )-Prozesse sollte man für  $E_n = 6$  MeV Wirkungsquerschnitte kleiner als  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup> erwarten.

Jedenfalls hat Ta größenordnungsmäßig denselben Einfangquerschnitt für schnelle Neutronen wie Au. Die ( $n, 2n$ )-Prozesse sind wohl in beiden Fällen zu gering an Intensität, um die angegebenen Werte größenordnungsmäßig zu beeinflussen.

Na  
angege  
le Neu  
geführ  
der Ei  
Labor  
stante  
schnitt

Äh  
dieser  
Neutro  
viel kl  
spin 7/  
zuführ

Da  
hält, f  
biet m  
der ru  
Energi  
gefunde  
daher  
Z und  
radioa  
sehr a

Fü  
same  
sitzen.  
den Sp  
Spin a  
sitzt,  
und ei  
norma  
und T  
quersc  
wobei  
fallend  
das de  
22 · 10  
zuordn

10)  
11)  
12)  
13)  
19)

Nach diesen Ergebnissen scheint es fraglich, ob das von Maurer und Ramm angegebene verschiedene Verhältnis der Einfangswahrscheinlichkeiten für schnelle Neutronen von Pb und Bi gegenüber Ag auf einfache Spinauswahlregeln zurückgeführt werden kann. Dies um so mehr, als Hughes<sup>10)</sup> bei einer Untersuchung der Einfangsquerschnitte schneller Neutronen (aus dem Uranmeiler des Argonne-Laboratoriums) für Atomarten mit der Massenzahl  $A > 100$  angenähert konstante Werte gefunden hat mit Ausnahme von Pb und Bi, deren Einfangsquerschnitte „abnormal niedrig“ sind.

Ähnlich scheinen die Verhältnisse beim Nb<sup>93</sup> zu liegen. Aus den am Anfang dieser Arbeit erwähnten Messungen folgt, daß der Wirkungsquerschnitt für schnelle Neutronen bei Nb<sup>93</sup> gemessen an der Intensität von Nb<sup>93</sup> im Vergleich mit Ta<sup>181</sup> viel kleiner ist, als man erwarten sollte. Da Nb den Kernspin  $\frac{1}{2}$  hat, Ta den Kernspin  $\frac{7}{2}$ , scheint es schwer, dieses Verhalten von Nb auf Spinauswahlregeln zurückzuführen.

Daß Nb sich auch beim Einfangsprozeß langsamer Neutronen anormal verhält, folgt aus Messungen von Wu, Rainwater und Havens<sup>11)</sup>, die im  $1/v$ -Gebiet mit monoenergetischen Neutronen einen Einfangsquerschnitt für Nb finden, der rund 30mal kleiner ist als der Absorptionsquerschnitt für Ta im gleichen Energiegebiet. Es sind auch keine dem Nb angehörenden Resonanzniveaus gefunden worden. Die Verfasser meinen, daß das Fehlen beobachtbarer Niveaus daher kommen kann, daß der Niobkern 94 dem instabilen Typus von ungeraden Z und geraden A angehört. Aber zu demselben Typus gehören ja praktisch alle radioaktiven Isotopen mit ungeraden Z, wie Ag<sup>108</sup> und <sup>110</sup>, oder Au<sup>198</sup> usw., die sehr ausgeprägte Resonanzniveaus besitzen.

Für die sich anormal verhaltenden Kerne Nb, Pb und Bi scheinen sowohl langsame als auch schnelle Neutronen zu kleine Einfangswahrscheinlichkeiten zu besitzen. Bei allen drei Elementen haben entweder die Anfangs- oder die Endkerne den Spin  $\frac{1}{2}$ . Trotzdem scheint es schwer, das anormale Verhalten auf diesen hohen Spin zurückzuführen, da, wie schon erwähnt, Indium, das den gleichen Spin besitzt, einen sehr großen Einfangsquerschnitt für langsame Neutronen aufweist und eine Reihe von Elementen mit dem Spin  $\frac{7}{2}$ , wie La, Ho und Ta sich ganz normal verhalten, während nach Seren, Friedländer und Türkler bei Te<sup>128</sup> und Te<sup>130</sup>, denen beiden der Spin Null zugeschrieben werden muß, ein Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen von  $4-7 \cdot 10^{-26}$  cm<sup>2</sup> festgestellt wurde, wobei allen diesen Bestimmungen Aktivitätsmessungen zugrunde lagen<sup>12)</sup>. Auffallend ist in diesem Zusammenhang auch, daß die genannten Verfasser für Sc<sup>45</sup>, das den Spin  $\frac{7}{2}$  hat und ein so leichtes Element ist, den Einfangsquerschnitt  $\sigma = 22 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> fanden, obwohl sie 95% dieses Querschnittes dem Betaübergang zuordnen, was wahrscheinlich erheblich zu viel ist<sup>13)</sup>.

<sup>10)</sup> D. J. Hughes, *Physic. Rev.* **70**, 106 (1946).

<sup>11)</sup> C. S. Wu, L. J. Rainwater and W. W. Havens Jr., *Physic. Rev.* **71**, 174 (1947).

<sup>12)</sup> Leo Seren, H. N. Friedländer and S. H. Türkler, *Physic. Rev.* **72**, 888 (1947).

<sup>13)</sup> L. Meitner, *Ark. f. Math., Astron. och Fysik* **32**, Nr. 6 (1945).

Stockholm, Drottning Kristinas vg 47, Laboratorium Meitner.

(Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1948.)

## **Die grundsätzliche Leistungsfähigkeit von Strahlungsmeißinstrumenten**

Von G. Eichhorn und G. Hettner

### **Inhaltsübersicht.**

Die Leistungsfähigkeit von Strahlungsempfängern ist grundsätzlich dadurch begrenzt, daß die Empfänger stets von elektromagnetischer Hohlraumstrahlung der Umgebungstemperatur getroffen werden und daß die Schwankungen dieser Strahlung sich bei der Messung als unvermeidlicher Störpegel bemerkbar machen. Es wird ein Ausdruck für den „Schwellenenergiestrom“ hergeleitet, d. h. denjenigen Energiestrom, der durch eine Messung von bestimmter Dauer nur mit einem ihm selbst gleichen mittleren Fehler feststellbar ist. Es wird gezeigt, daß dieses Ergebnis für thermische Empfänger mit einem früher von W. Dahlke und G. Hettner, für elektrische Empfänger mit einem von K. Fränz abgeleiteten Ergebnis übereinstimmt. In manchen Fällen läßt sich die angegebene Grenze der Leistungsfähigkeit praktisch nahezu erreichen. Die für die Leistungsfähigkeit eines beliebigen Strahlungsempfängers maßgebenden Gesichtspunkte werden diskutiert.

Kein Meßinstrument erlaubt den Wert der zu messenden Größe in einer vorgegebenen Zeit mit beliebiger Genauigkeit festzustellen. Vielmehr wird, auch nach Beseitigung aller vermeidbaren Störeffekte, die Leistungsfähigkeit des Instrumentes durch thermodynamische Schwankungserscheinungen eingeschränkt. Diese grundsätzliche Begrenzung der Meßgenauigkeit ist für verschiedene Arten von Meßinstrumenten in der letzten Zeit vielfach diskutiert worden. Von den Meßinstrumenten für elektromagnetische Strahlung sind die thermischen Empfänger in diesem Sinne von M. Czerny<sup>1)</sup> und von W. Dahlke und G. Hettner<sup>2)</sup>, die elektrischen Empfänger von K. Fränz<sup>3)</sup> betrachtet worden. Die Überlegungen dieser Verfasser gestatten, die günstigsten Konstruktionen der genannten Empfängertypen aufzufinden. Nun tritt aber vielfach auch die Frage auf, welcher Empfängertyp in einem bestimmten Gebiet des elektromagnetischen Spektrums der günstigste ist oder ob die Weiterentwicklung eines Empfängers zu einer Überlegenheit gegenüber anderen Typen führen kann. So konkurrieren z. B. im kurzwelligen Ultrarot thermischer Empfänger und Photozelle, im Gebiet der cm- und dm-Wellen Detektor und thermischer Empfänger miteinander. Um in solchen Fällen einen grundsätzlichen Vergleich ziehen zu können, müssen die verschiedenen Strahlungsempfänger von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Daß das in der Tat möglich ist, soll im folgenden kurz gezeigt werden<sup>4)</sup>.

Das strahlungsabsorbierende Element jedes Strahlungsempfängers wird von elektromagnetischer Hohlraumstrahlung getroffen, die der Temperatur der Umgebung entspricht. Die Schwankungen dieser Hohlraumstrahlung werden von

<sup>1)</sup> M. Czerny, Ann. Physik **12**, 993 (1932).

<sup>2)</sup> W. Dahlke und G. Hettner, Z. Physik **117**, 74 (1940). Diese Arbeit wird im folgenden als DH zitiert. Vgl. auch G. Hettner, Z. Physik **124**, 309 (1948).

<sup>3)</sup> K. Fränz, Elektr. Nachr. Techn. **16**, 92 (1939); Hochfrequenztechn. u. Elektroak. **58**, 95 (1941).

<sup>4)</sup> Eine ausführliche Darstellung von G. Eichhorn erscheint an anderer Stelle.



jedem Empfänger ebenso angezeigt, wie die zu messende Strahlung und liefern einen unvermeidlichen Störpegel. Damit ist eine untere Grenze für den mittleren Fehler jeder in einer bestimmten Zeit ausführbaren Strahlungsmessung gegeben. Dies ist der allgemeine Gesichtspunkt für unsere Betrachtungen. Es sei  $f$  die Brennfläche eines geradlinig polarisierten Strahlenbündels von der Temperatur  $T$ ,

$d\Omega$  sein räumlicher Öffnungswinkel,

$\vartheta$  der Winkel gegen die Normale von  $f$ ,

$\nu \dots \nu + d\nu$  das Frequenzintervall des Strahlenbündels,

$\lambda$  seine Wellenlänge.

Dann ist, wie von G. Eichhorn (l. c.) gezeigt wird, das mittlere Energieschwankungsquadrat dieses Bündels in der Zeit  $t$

$$\delta^2 = \frac{f}{\lambda^2} \cos \vartheta d\Omega d\nu \cdot k^2 T^2 F^2 \cdot t, \quad (1)$$

worin der Quantenfaktor

$$F = \frac{h\nu}{kT} \frac{e^{\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2)$$

Im Gültigkeitsbereich des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes wird  $F = 1$ . Für ein unpolarisiertes Bündel von endlicher Öffnung und endlichem Intervall  $\nu_1 \dots \nu_2$  wird das Schwankungsquadrat

$$\Delta^2 = 2f \int_{\Omega} \cos \vartheta d\Omega \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F^2 d\nu}{\lambda^2} \cdot k^2 T^2 \cdot t. \quad (3)$$

Ist nun  $f$  die Empfangsfläche eines Strahlungsempfängers,  $\Omega$  der Winkel und  $\nu_1 \dots \nu_2$  das Intervall, in dem er Strahlung absorbiert und emittiert, so ist das mittlere Schwankungsquadrat der Energie des Empfangselementes in der Zeit  $t$ , bedingt durch Strahlungsemission und -absorption,

$$\varepsilon_i^2 = 2\Delta^2. \quad (4)$$

Dies gilt aber zunächst nur für  $t < t_0$ , wo  $t_0$  die „Einstellzeit“ des Empfängers ist, d. h. die Zeit, in der er nach Beginn einer konstanten Einstrahlung bis auf  $\frac{1}{e}$  seinen stationären Zustand angenommen hat. Denn für längere Zeiten ist die Ausstrahlung des Empfangselementes nicht mehr unabhängig von den Schwankungen der Einstrahlung, sondern kompensiert diese teilweise. Nun ist nach DH, Formel (10) ebenfalls für  $t < t_0$ , näherungsweise aber noch für  $t \leq t_0$

$$\varepsilon_i^2 = 2\varepsilon^2 \frac{t}{t_0}, \quad (5)$$

wo  $\varepsilon^2$  das Energieschwankungsquadrat gegenüber dem zeitlichen Mittelwert darstellt. Der Vergleich von (4) und (5) ergibt für diese zeitunabhängige Größe

$$\varepsilon^2 = \Delta^2 \frac{t_0}{t} = \Delta_{t=t_0}^2$$

und zeigt, daß auch (4) noch näherungsweise für  $t \leq t_0$  gilt; also wird nach (3) für diesen Bereich von  $t$

$$\varepsilon_i^2 = 4f \int_{\Omega} \cos \vartheta d\Omega \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F^2 d\nu}{\lambda^2} k^2 T^2 \cdot t. \quad (6)$$

Die Messung besteht aus 2 Beobachtungen zu den Zeiten  $t = 0$  und  $t = t_M$ , wobei die Meßdauer  $t_M$  am günstigsten von der Größenordnung  $t_0$  gewählt wird

(vgl. DH, S. 80). Der „Schwellenenergiestrom“, d. h. derjenige Energiestrom, der durch eine Messung von der Dauer  $t_M$  mit einem ihm gleichen mittleren Fehler feststellbar ist, ist also

$$S_{\min} = \frac{\varepsilon_{t=t_M}}{t_M} = k T \sqrt{\frac{4f}{t_M} \int_{\Omega} \cos \vartheta d\Omega \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F^2 d\nu}{\lambda^2}} \quad t_M \leq t_0. \quad (7)$$

Für Empfänger, bei denen nur nach Ablauf der Einstellzeit  $t_0$  eine Beobachtung gemacht wird, ist der Schwellenenergiestrom gleich der mittleren Rauschleistung  $\frac{\varepsilon}{t_0}$  (der Empfänger sei nur für eine Polarisationskomponente empfindlich, es werde daher in (3) der Faktor 2 fortgelassen)

$$S_{\min} = \frac{\varepsilon}{t_0} = k T \sqrt{\frac{f}{t_0} \int_{\Omega} \cos \vartheta d\Omega \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F^2 d\nu}{\lambda^2}}. \quad (7a)$$

Wir zeigen zunächst, daß diese Beziehungen beim thermischen und beim elektrischen Empfänger zu denselben Leistungsgrenzen führen wie die oben erwähnten auf spezielle Empfängertypen bezüglichen Betrachtungen.

### 1. Thermischer Empfänger

Der Energieaustausch des Empfangselementes mit der Umgebung erfolge nur durch Strahlung. Nun ist die Strahlung einer geschwärzten Fläche  $f$  in den Kegel  $\Omega$  im Intervall  $\nu_1 \dots \nu_2$

$$S = 2f \int_{\Omega} \cos \vartheta d\Omega \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \frac{d\nu}{\lambda^2}.$$

Daher ist das Wärmeabgabevermögen des Empfangselementes, d. h. der Energiestrom pro Grad Temperaturerhöhung

$$A = \frac{dS}{dT} = 2fk \int_{\Omega} \cos \vartheta d\Omega \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F^2 d\nu}{\lambda^2}. \quad (8)$$

Daher wird nach (7)

$$S_{\min} = T \sqrt{\frac{2kA}{t_M}}, \quad (9)$$

in Übereinstimmung mit DH (6) und (12).

Ist das Wärmeabgabevermögen nicht allein durch Strahlung bedingt und daher größer als der Wert (8), so wird  $S_{\min}$  größer, der Empfänger also weniger leistungsfähig.

### 2. Elektrischer Empfänger

Aus dem Satz von der Gleichheit des Gewinnes einer Antenne im Sende- und Empfangsfall (K. Fränz<sup>5)</sup>) läßt sich, wie G. Eichhorn (l. c.) zeigt, für die maximale Absorptionsfläche  $\Phi$  einer beliebigen Antenne die Beziehung

$$\int_{4\pi} \Phi d\Omega = \lambda^2 \quad (10)$$

ableiten. Dieses Integral tritt an die Stelle der Größe  $f \int \cos \vartheta d\Omega$  in Gleichung (7a); nimmt man außerdem das spektrale Intervall unendlich klein an, so wird ( $F=1$ )

$$S_{\min} = k T \sqrt{\frac{d\nu}{t_0}} = k T d\nu \quad \text{für } t_0 = \frac{1}{d\nu}, \quad (11)$$

in Übereinstimmung mit K. Fränz<sup>6)</sup>.

<sup>5)</sup> K. Fränz, Telefunken-Mitt. 21/22, 49 (1941). — <sup>6)</sup> K. Fränz, vgl. Anm. 3.

Da diese Leistungsgrenzen des thermischen und des elektrischen Empfängers sich in manchen Fällen praktisch nahezu erreichen lassen, ergibt sich, daß die von uns diskutierte untere Grenze für den Schwellenenergiestrom eines Strahlungsempfängers nicht etwa grundsätzlich durch andere Schwankungserscheinungen überdeckt wird.

Aus Formel (7) lassen sich nun die Gesichtspunkte entnehmen, die für die Leistungsfähigkeit eines beliebigen Strahlungsempfängers maßgebend sind. Um  $S_{\min}$  klein zu machen, müssen 3 Größen möglichst klein sein:

$$T, \quad f \int_{\Omega} \cos \vartheta d\Omega, \quad \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F^2 d\nu}{\lambda^2}. \quad (12)$$

Die Erniedrigung der Temperatur des Empfängers und seiner Umgebung ist oft diskutiert worden, aber meist schwer durchzuführen.

Die Größe  $f \int \cos \vartheta d\Omega$  ist vorgegeben, wenn ein bestimmter Energiestrom, etwa der aus einem Spektrometerspalt austretende, zu messen ist. Denn sie kann durch optische Abbildung oder auf andere Weise ohne Energieverlust nicht verändert werden. Der Empfänger muß also hinsichtlich dieser Größe dem vorgegebenen Wert angepaßt werden. Beim elektrischen Empfänger hat, wie wir sahen, diese Größe den kleinsten beugungstheoretisch möglichen Wert  $\lambda^2$ . In der Tat hat sie für den Sender denselben Wert.

Ganz entsprechend ist der kleinste zulässige Wert der Größe  $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{F^2 d\nu}{\lambda^2}$  dann er-

reicht, wenn das Intervall  $\nu_1 \dots \nu_2$  dem Intervall der Meßstrahlung gleich ist. Hier sind die Verhältnisse beim elektrischen Empfänger ideal, bei dem sich die „Bandbreite“ genau dem erforderlichen Wert anpassen läßt, während der thermische Empfänger im allgemeinen mindestens für den ganzen in Betracht kommenden Teil des Spektrums empfindlich ist.

Hierauf beruht also im wesentlichen die Überlegenheit des elektrischen Empfängers über den thermischen in denjenigen Wellenlängengebieten, in denen er anwendbar ist. Dieser Unterschied läßt sich letzten Endes darauf zurückführen, daß eine Antenne ein System mit einem elektrischen Freiheitsgrad und einer definierten Eigenschwingung, das Empfangselement eines thermischen Empfängers aber ein makroskopischer Körper mit vielen Freiheitsgraden und einem Kontinuum von Eigenschwingungen ist. Hieraus ergibt sich ohne weiteres der Weg, auf dem eine Verbesserung des thermischen Empfängers erstrebt werden kann.

Die Photozelle, auf die noch kurz eingegangen sei, nimmt eine Mittelstellung zwischen dem elektrischen und dem thermischen Empfänger ein. Bei ihr ist das Empfindlichkeitsintervall wenigstens nach der langwelligen Seite hin begrenzt, und zwar wird bei Zellen, deren Grenze im Sichtbaren oder unmittelbar anschließenden Ultrarot liegt, bei Zimmertemperatur und erst recht bei tieferer Temperatur der energetisch wesentlichste Teil des Spektrums abgeschnitten. Solche Zellen können daher in ihrem Spektralbereich dem thermischen Empfänger weit überlegen sein. Wenn es aber gelänge, die Empfindlichkeitsgrenze bis etwa  $10 \mu$  hinauszuschieben, so würde, wie sich von vornherein sagen läßt, diese Überlegenheit, wenigstens bei Zimmertemperatur, verloren gehen.

Diese Arbeit wurde im Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt und war im Sommer 1944 beendet.

München, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1948.)

# Über die Fraunhoferschen Linien und ihre Mitte-Rand-Variation auf der Sonnenscheibe

Von A. Unsöld

(Mit 2 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Nach einer zusammenfassenden Darstellung der Entwicklung unserer heutigen Vorstellungen über die Entstehung der Fraunhoferlinien im Sonnenspektrum wird eine einfache und übersichtliche Methode zur Berechnung der Intensität und Mitte-Rand-Variation für schwache Linien und die Flügel starker Linien entwickelt. Ein für einige charakteristische Modelle durchgeführter Vergleich mit der früher vom Verf. angegebenen „Gewichtsfunktionenmethode“ ergibt gute Übereinstimmung. An Hand eines von B. Strömgren berechneten Modells der Sonnenatmosphäre wird sodann gezeigt, wie man die Beobachtungen über die Mitte-Rand-Variation von Adam, Minnaert und Redman für schwache Linien sowie von Houtgast für die Flügel starker Fraunhoferlinien in anschaulicher Weise deuten kann. Beiläufig wird der Bereich der Anwendbarkeit der üblichen planparallel geschichteten Atmosphärenmodelle durch eine einfache geometrische Betrachtung abgegrenzt. Auf die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen über den Verlauf von Temperatur und Druck in den äußersten Sonnenschichten wird hingewiesen.

## 1. Einleitung: Die Entwicklung unserer heutigen Vorstellungen über die Entstehung der Fraunhoferlinien

Die Theorie der Fraunhoferschen Linien hat in neuerer Zeit so mannigfache Fortschritte gemacht, daß es — als Vorbereitung für unser spezielles Problem — angebracht erscheint, ihre Entwicklung<sup>1)</sup> und ihren heutigen Stand kurz zu skizzieren.

Als erster hat bekanntlich 1914 K. Schwarzschild<sup>2)</sup> in einer grundlegenden Arbeit gezeigt, daß es unerläßlich ist, die Art des Strahlungsaustausches in den Linien genauer zu studieren. Er behandelte zunächst — rein phänomenologisch — zwei Grenzfälle: 1. Streuung  $\sigma$ , (von E. A. Milne später auch als „monochromatisches Strahlungsgleichgewicht“ bezeichnet), wobei jedes absorbierte Lichtquant mit genau der ursprünglichen Frequenz reemittiert wird. Die Richtungsverteilung der Reemission wird aus mathematischen Gründen als isotrop behandelt. 2. Wahre Absorption  $\kappa$ , (von E. A. Milne „lokales thermodynamisches Gleichgewicht“ genannt), bei der die Reemission mit der Absorption nur integral nach dem Kirchhoffschen Satz gekoppelt ist.

<sup>1)</sup> Bezüglich Literaturangaben vor 1938 sei im allgemeinen auf <sup>20)</sup> und <sup>8)</sup> verwiesen.

<sup>2)</sup> K. Schwarzschild, Berl. Sitzgsber. 1914, 1183.

Um bestimmte Aussagen machen zu können, ist es weiterhin notwendig zu wissen, wie das Verhältnis des Linienstreu- bzw. Absorptionskoeffizienten  $\sigma$ , bzw.  $\kappa$ , zum kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  (der für die Entstehung des Kontinuums maßgeblich ist) von der Tiefe in der Atmosphäre abhängt. In diesem Sinne spricht man heute meist von verschiedenen „Modellen“ der Sternatmosphären. K. Schwarzschild nahm an, daß das „streuende“ Material in einer besonderen Schicht (der umkehrenden Schicht Kirchhoffs) über der „Photosphäre“ liege, welche nur ein kontinuierliches Spektrum ausstrahlt, während er andererseits im Fall der „wahren Absorption“ annahm, daß das Verhältnis von Linienabsorptionskoeffizienten zum kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten  $\sigma/\kappa$  für eine bestimmte Wellenlänge von der Tiefe unabhängig sei.

Auf dieser Grundlage untersuchte nun K. Schwarzschild die Veränderung der Fraunhoferlinien beim Übergang von der Mitte zum Rand der Sonnenscheibe. Er erhielt das oft wiedergegebene Ergebnis, daß im ersten Fall (streuende Deckschicht) die Linien am Sonnenrand (im Vergleich zur Sonnenmitte) nur wenig Änderung zeigen, während sie im zweiten Fall (absorbierende Atmosphäre) am Sonnenrand verschwinden. Aus der beobachteten Beständigkeit der Linien am Sonnenrand zog er den Schluß, daß diese in der Hauptsache durch Streuung entstanden.

In den Jahren 1926–1929 haben dann A. S. Eddington und E. A. Milne allgemeinere Modelle untersucht. Als Grenzfälle haben sich besonders nützlich erwiesen: 1. Das „Schuster-Schwarzschild-Modell“, in dem die Linien durch Absorption oder Streuung in einer besonderen Schicht über die Photosphäre entstehen und 2. das „Milne-Eddington-Modell“ bei dem die Verhältnisse  $\sigma/\kappa$  und  $\kappa/\kappa$  von der Tiefe unabhängig sind, so daß Linien und Kontinuum zum Teil in denselben Schichten entstehen.

Für den Grenzfall schwacher Linien bzw. der Flügel der starken Fraunhoferlinien hat dann — es sei erlaubt, hier der historischen Entwicklung etwas vorzugreifen — 1932 A. Unsöld<sup>3)</sup> an Hand der Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes eine ganz allgemeine, d. h. von bestimmten Modellvorstellungen unabhängige Lösung unseres Problems gegeben. M. Minnaert<sup>4)</sup> hat 1936 eine analoge Lösung der entsprechenden Differentialgleichung veröffentlicht<sup>5)</sup>.

Bis hierher haben wir die Entstehung der Fraunhoferschen Linien von einem rein phänomenologischen Standpunkt aus betrachtet. Wie steht es nun mit dessen atomistischer bzw. quantentheoretischer Begründung und Weiterbildung?

Nachdem schon früher z. B. H. A. Lorentz und J. Q. Stewart in ähnlicher Richtung gegangen waren, versuchte 1927 A. Unsöld die Intensitätsverteilung in den starken Resonanzlinien des Sonnenspektrums — mit unter dem Eindruck der Schwarzschildschen Arbeit — auf Strahlungsdämpfung, d. h. Resonanzstreuung zurückzuführen.

Um die endliche Restintensität in der Mitte auch der stärksten Linien verständlich zu machen, brauchte man jedoch einen von der Wellenlänge in derselben

<sup>3)</sup> A. Unsöld, Z. Astrophys. 4, 339 (1932).

<sup>4)</sup> M. Minnaert, Z. Astrophys. 12, 313 (1936).

<sup>5)</sup> M. Minnaert kann bei seinem Verfahren einen fast beliebigen Verlauf der Ergiebigkeit für das kontinuierliche Spektrum annehmen, während Verf. sich ursprünglich auf einen linearen beschränkt hatte. Die Lösung der Integralgleichung kann jedoch unschwer auch in entsprechender Weise verallgemeinert werden und bietet dann den Vorteil, ein in  $\sigma/\kappa$  bzw.  $\kappa/\kappa$  exaktes Ergebnis zu liefern.

Weise abhängigen Mechanismus, der hinsichtlich des Strahlungsaustausches dem Schema „wahre Absorption“ folgte. Verf. versuchte zunächst sein Glück mit der naheliegenden Annahme von Stößen zweiter Art. A. Pannekoek wies aber mit Recht darauf hin, daß deren Bedeutung in den höchsten Schichten mit kleinem Druck sehr zurücktreten müsse und so haben A. Unsöld und B. Strömgren die Restintensität der Resonanzlinien darauf zurückgeführt, daß von deren oberem Term aus das Elektron nicht immer direkt in den Grundzustand zurückspringt, sondern dann und wann auch in andere Terme übergeht oder als Photoelektron ausgeworfen wird. Man sieht leicht, daß in beiden Fällen die zugehörige Reemission in guter Näherung unter das Schema „wahre Absorption“ eingeordnet werden kann.

Inzwischen hatten aber Beobachtungen von M. Minnaert und J. Genard den Verf. veranlaßt, auf jeden Fall einen Stoßdämpfungsanteil an der Verbreiterung der solaren Absorptionslinien anzunehmen. In derselben Weise ließ sich eine wichtige Entdeckung von M. Minnaert deuten: Er fand mit Hilfe der von ihm eingeführten Wachstumskurve (welche die Gesamtaborption einer Linie mit der Anzahl absorbierender Atome verknüpft), daß die durchschnittliche Dämpfungskonstante der starken Fraunhoferlinien etwa das 10fache der für reine Strahlungsdämpfung zu erwartenden Größe beträgt. Als verbreiterndes Agens wurden freie Elektronen und Wasserstoffatome in Betracht gezogen. Während ursprünglich erstere als wichtiger angesehen wurden, neigt sich heute — nachdem in Verbindung mit R. Wildts Entdeckung der H<sup>-</sup>-Absorption ein größeres Verhältnis von Gasdruck/Elektronendruck angenommen werden muß — die Waage mehr zugunsten der Stoßdämpfung durch atomaren Wasserstoff. Als restlos geklärt kann die Frage jedoch noch nicht betrachtet werden, nachdem aus einer neueren Arbeit von C. W. Allen<sup>\*)</sup> hervorzugehen scheint, daß für Eisenlinien in der Sonnenatmosphäre die Stoßdämpfung durch Elektronen zum mindesten nicht weit unter dem von der Beobachtung geforderten Betrag liegt.

Welche Vorstellungen haben wir uns nun über die Reemission in den Spektrallinien zu bilden? Gegenüber den Arbeiten aus den Jahren 1927—1932 ist dabei besonders zu betonen, daß z. B. im Sonnenspektrum nur die wenigsten Linien Resonanzlinien sind, daß vielmehr die meisten von angeregten Niveaus ihren Ausgang nehmen („subordinate lines“).

Hätten wir so niederen Druck, daß Stöße völlig vernachlässigt werden könnten, so dürften wir nach V. Weisskopf und E. Wigner den Strahlungsaustausch in der Weise beschreiben, daß wir jedem atomaren Energieniveau eine Breite zuordnen, die — entsprechend der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation — seiner Lebensdauer umgekehrt proportional ist. Für die Wahrscheinlichkeit, daß das springende Elektron in einem bestimmten Abstand von einem Term „landet“, ergibt sich ein Verteilungsgesetz, aus dem dann durch „Faltung“ die bekannte Dispersionsverteilung des Absorptionskoeffizienten entsteht. Besonders anschaulich und wichtig sind folgende Grenzfälle:

1. Resonanzlinien: Grundterm scharf, oberer Term verwaschen, demnach Reemission eines absorbierten Quants in genau derselben Frequenz: kohärente Streuung. (Die Polarisation der Streustrahlung wird — was von den Astrophysikern nicht immer beachtet worden ist — schon durch schwache Magnetfelder erheblich beeinflusst.)

<sup>\*)</sup> C. W. Allen, Monthly Not. 100, 4 (1940).



2. Ist der untere Term wesentlich breiter als der obere, führen aber doch praktisch alle Übergänge vom oberen Term auf den unteren zurück, so entspricht zwar immer noch jedem in der Linie absorbierten Quant ein emittiertes, aber deren Frequenzen sind nur noch statistisch gekoppelt. Auch eine unendlichscharfe eingestrahle Linie wird — unter Erhaltung der Energie — über ein Frequenzband entsprechend der natürlichen Linienbreite verteilt. Diesen Prototyp des Strahlungsaustausches nennen wir „Verteilung“ oder inkohärente Streuung. Er ist zuerst wohl von A. S. Eddington erwogen und dann von L. Spitzer<sup>7)</sup> und J. Houtgast<sup>8)</sup> genauer untersucht worden.

3. Sind beide Terme von vergleichbarer Breite, so erfolgt die Reemission teils wie unter 1., teils wie unter 2. dargestellt.

4. Bei den Nicht-Resonanzlinien (subordinate lines) ist vor allem zu berücksichtigen, daß das Leuchtelektron auf einen Absorptionsquantensprung  $n \rightarrow m$  hin in den seltensten Fällen den entsprechenden Emissionssprung  $m \rightarrow n$  ausführen wird; der größte Teil der Emission erfolgt vielmehr in anderen Linien. Wenn das umgebende Strahlungsfeld vom Typus der Hohlraumstrahlung nicht gar zu stark abweicht und der Druck nicht zu niedrig ist (Rekombination!), so wird man die Reemission in guter Näherung nach dem Kirchhoffschen Satz berechnen können; es gilt also das Schema „wahre Absorption“.

Berücksichtigen wir nun neben der Strahlungsdämpfung die Stoßdämpfung, so ist zu bedenken, daß es sich dabei vorwiegend um „Phasenstörungs-Stöße“ im Sinne von W. Lenz, nicht um auslöschende Stöße zweiter Art handelt (wie bei Verbreiterung durch Molekülase). Wie theoretische Betrachtungen von L. Spitzer<sup>7)</sup> und Experimente von W. Orthmann und P. Pringsheim<sup>9)</sup> zeigen, gilt im Falle Stoßdämpfung  $>$  Strahlungsdämpfung auch für Resonanzlinien das „Verteilungs“-Schema. Erst bei Drucken, die so hoch sind, daß die Bildung von Quasimolekülen einsetzt, erhält man wieder Streuung<sup>10)</sup>. In Sternatmosphären dürfte letzterer Fall nie realisiert sein. Bei Übergängen zwischen angeregten Zuständen wird man sich rasch wieder dem Schema „wahrer Absorption“ nähern.

Für Linien, die „statistische Verbreiterung“ durch die Störfelder von Ionen usw. erfahren (z. B. Holtsmark-Verbreiterung der Wasserstofflinien) gilt cet. par. Entsprechendes.

Auf die Fluoreszenz-Vorgänge in Nebeln oder stark verdünnten Hüllen von Sternen wollen wir hier nicht eingehen.

Wie können wir nun den Strahlungsaustausch bei „Verteilung“ behandeln? Das Problem erscheint zunächst außerordentlich kompliziert. Es vereinfacht sich wesentlich, wenn wir uns den Verlauf des Absorptionskoeffizienten in einer starken Resonanzlinie angezeichnet denken:

Diese besteht [z. B. <sup>20)</sup>, Abb. 58] aus einem Dopplerkern mit außerordentlich starker Absorption und den Dämpfungsflügeln, in denen der Absorptionskoeffizient um viele Zehnerpotenzen kleiner ist. Integriert man über den Absorptionskoeffizienten, so genügt es also praktisch, über den Dopplerkern zu integrieren, innerhalb dessen der Absorptionskoeffizient und die Strahlungsdichte

<sup>7)</sup> L. Spitzer, *Astrophys. J.* **90**, 1 (1944).

<sup>8)</sup> J. Houtgast, *The variations in the profiles of strong Fraunhofer lines along a radius of the solar disc*. Diss. Utrecht 1942.

<sup>9)</sup> W. Orthmann u. P. Pringsheim, *Z. Physik* **43**, 9 (1927).

<sup>10)</sup> In diesem Sinne ist eine frühere Darstellung des Verf. [<sup>46)</sup>, S. 257] zu berichtigen.

nur mäßig variieren. Für den Linienkern kann man also nahezu mit „Streuung“ rechnen.

Betrachten wir dagegen eine Stelle in den Linienflügeln, wo deren Tiefe  $< 10-20\%$  ist. Die entsprechende optische Tiefe für die Linienmitte wird schon mehrere Zehnerpotenzen betragen und es wird sich also — wie man auch leicht nachrechnet — eine Strahlungsdichte einstellen, welche praktisch der Hohlraumstrahlung für die „lokale“ Temperatur entspricht. Die Reemission wird sich in den Flügeln also weitgehend dem Typus „wahre Absorption“ bzw. „lokales thermodynamisches Gleichgewicht“ annähern.

Für den praktischen Gebrauch können wir die vorstehenden Erörterungen nochmals kurz zusammenfassen:

A. Fast alle Übergänge zwischen angeregten Zuständen — subordinate lines — sowie die Flügel aller starken Linien folgen dem Schema „wahre Absorption“ oder „lokales thermodynamisches Gleichgewicht“.

B. Im Dopplerkern der Resonanzlinien gilt nahezu „Streuung“ (monochromatisches Strahlungsgleichgewicht). Die vom oberen Term aus „abzweigenden“ Übergänge geben einen Anteil wahrer Absorption mit derselben Wellenlängenabhängigkeit und so die endliche Restintensität der Linie.

## 2. Neuere Untersuchungen über die Mitte-Rand-Variation der Fraunhoferlinien

Die vorstehende Darstellung — in der wir uns weitgehend der gleich zu besprechenden grundlegenden Utrechter Dissertation (1942) von J. Houtgast<sup>9)</sup> angeschlossen haben — bringt uns zunächst in schweren Konflikt mit der klassischen Untersuchung von K. Schwarzschild<sup>8)</sup>. Es erscheint daher notwendig, nochmals auf das Problem der Mitte-Rand-Variation der Fraunhoferlinien zurückzukommen.

Unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet sind inzwischen durch mehrere wichtige Beobachtungsreihen vertieft worden:

1. In seiner schon genannten Dissertation hat J. Houtgast<sup>9)</sup> die Mitte-Rand-Variation von 23 starken Fraunhoferlinien verschiedener Typen und Wellenlängengebiete von  $\varrho = \sin \vartheta$  ( $\varrho$  = Entfernung von  $\odot$ -Mitte in Einheiten des  $\odot$ -Radius;  $\vartheta$  = Austrittswinkel der Strahlung aus der Sonnenoberfläche) gleich 0,00 bis 0,995 ( $\cos \vartheta = 1$  bis 0,10) gemessen und insbesondere die Stärke der Flügel — ausgedrückt durch <sup>11)</sup> M. Minnaerts<sup>8)</sup>  $c$  in Abhängigkeit von  $\cos \vartheta$  dargestellt. Es zeigt sich, daß die  $c$ -Werte von  $\cos \vartheta = 1$  bis  $\approx 0,3$  teils zu —, teils abnehmen; nach kleineren  $\cos \vartheta$  hin erfolgt dann aber stets ein Abfall.

2. Sodann hat M. G. Adam <sup>12, 13, 14)</sup> in drei Arbeiten eine große Anzahl schwacher und schwächster Fraunhoferlinien der Wellenlängenbereiche  $\lambda$  5070 — 5160 und 4105 — 4160 Å im Spektrum von  $\odot$ -Mitte ( $\cos \vartheta = 1$ ) und  $\odot$ -Rand ( $\cos \vartheta = 0,3$ ; entsprechend  $\varrho = 0,95$  — leider nur eine Stelle!) verglichen. Bezeichnet man die entsprechenden Äquivalentbreiten mit  $C$  (enter) und  $L$  (imb), so ergibt sich das Verhältnis  $L/C$  für die stärkeren Linien  $< 1$ , erreicht bei Gesamtaborptionen von

<sup>11)</sup> Die Tiefe in der Linie  $R$  wird dargestellt durch die bekannte Formel  $\frac{1}{R} = 1 + \frac{1}{c/4\lambda^2}$ .

Auch wenn man [<sup>8)</sup>, S. 28] rechts die Eins durch  $1/R_e$  ersetzen würde, würde sich nichts Wesentliches ändern, solange  $R_e$  größer als etwa 0,8 ist.

<sup>12)</sup> M. G. Adam, Monthly Not. 98, 112 (1938).

<sup>13)</sup> M. G. Adam, Monthly Not. 98, 544 (1938).

<sup>14)</sup> M. G. Adam, Monthly Not. 100, 595 (1940).

$\approx 0,05 \text{ \AA}$  den Wert Null, um bei Äquivalentbreiten von  $0,0045 \text{ \AA}$  — entsprechend einer „selektiven“ optischen Tiefe in der Linienmitte von  $\tau, \approx 0,11$  — auf  $1,4$  anzuwachsen.

3. Noch weiter an den Sonnenrand heran ist durch Finsternisbeobachtungen schon 1931 M. Minnaert<sup>15)</sup> gekommen. Er fand, daß die schwächeren Linien im Bereich  $\lambda 4426 - 4958$  beim Übergang von  $\odot$ -Mitte zum  $\odot$ -Rand ( $\cos \vartheta < 0,13$  im Mittel wohl  $\approx 0,1$ ) im Durchschnitt gerade gleichstark bleiben. Merkwürdigerweise hat diese interessante Beobachtung s. Zt. fast keine Beachtung gefunden.

Erst 1943 hat R. O. Redman<sup>16)</sup> neue Finsternisbeobachtungen veröffentlicht, die im photographischen Gebiet 251 Linien zwischen  $\cos \vartheta = 1$  und  $\cos \vartheta = 0,05$  ( $\varrho = 0,9987$ ) vergleichen. Auch hier erscheinen die Linien  $< 0,05$  bis  $0,1 \text{ \AA}$  am  $\odot$ -Rand verstärkt; größenordnungsmäßig um einen Faktor  $\approx 1,3$ .

Wir übergehen einige kleinere Arbeiten, möchten aber zum Abschluß dieser Übersicht doch noch einmal auf die qualitative klassische Arbeit von G. E. Hale und W. S. Adams<sup>17)</sup> ( $\cos \vartheta = 0,15$ ) sowie eine Note von H. D. Babcock<sup>18)</sup> hinweisen, die beide die auffällige Analogie zwischen dem Spektrum des Sonnenrandes und dem der Sonnenflecke betonen.

In den obengenannten Arbeiten haben nun M. G. Adam, J. Houtgast und R. O. Redman eingehend die Frage erörtert, welche Annahmen über die Art des Strahlungsaustausches und über das Modell der Sonnenatmosphäre geeignet wären, ihre Beobachtungen darzustellen. Sie haben zu diesem Zweck mannigfache Modelle durchgerechnet, eigentlich ohne zu einem eindeutigen und zwingendem Ergebnis zu gelangen. R. O. Redman glaubt sogar die übliche Annahme einer planparallelen Schichtung der Sonnenatmosphäre zugunsten einer welligen Struktur aufgeben zu müssen<sup>19)</sup>.

### 3. Physikalische Grundlagen einer Theorie der Mitte-Rand-Variation

Ehe wir uns den mit der Mitte-Rand-Variation der Fraunhoferlinien zusammenhängenden Strahlungsgleichgewichts-Problemen zuwenden, wollen wir kurz deren physikalische Grundlagen klarstellen, da nur so Übersicht in der sonst unabsehbaren Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten zu gewinnen ist.

Da wir uns auf die Flügel starker Linien (Houtgast) einerseits und ganz schwache Linien (Adam, Minnaert und Redman) — die wahre Tiefe in der Linienmitte soll kleiner als  $\sim 0,2$  sein — andererseits beschränken, so haben wir es hinsichtlich der Art des Strahlungsaustausches nur mit wahrer Absorption oder lokalem thermodynamischem Gleichgewicht zu tun. Daneben müssen wir dem Problem der Schichtung unsere Aufmerksamkeit widmen. Eine anschauliche Überlegung zeigt in Übereinstimmung mit den von Verf. [<sup>20)</sup>, S. 250] und J. Houtgast<sup>4)</sup> durchgerechneten Modellen, daß die Tendenz zur Verstärkung einer Linie am  $\odot$ -Rand desto größer ist, je mehr das absorbierende Material an der Oberfläche konzentriert ist. Das Schuster-Schwarzschild-Modell stellt also in

<sup>15)</sup> M. Minnaert, B. A. N. 6, 151 (1931).

<sup>16)</sup> R. O. Redman, Monthly Not. 103, 173 (1943).

<sup>17)</sup> G. C. Hale u. W. S. Adams, Astrophys. J. 25, 215 (1907).

<sup>18)</sup> A. D. Babcock, Publ. A. S. P.

<sup>19)</sup> Verf. möchte vermuten, daß mit der l. o. angenommenen starken Verbiegung der isobaren und isothermen Flächen unzulässig starke Strömungen verknüpft sein müßten.

<sup>20)</sup> A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären. Berlin 1938.

dieser Hinsicht das non plus ultra dar. Von der Seite der Beobachtung her wird die Bedeutung der Schichtung unterstrichen durch die Ähnlichkeit zwischen den Spektren des  $\odot$ -Randes und der Flecken. In beiden Fällen sind die mittlere Temperatur und der Elektronendruck der wirksamen Schicht um Beträge ähnlicher Größe gegenüber den Normalfall verringert.

Eine wichtige Rolle spielt endlich die Art der Abnahme der Temperatur bzw. der Ergiebigkeit für die betr. Wellenlänge in den äußeren Schichten der Sonnenatmosphäre. Die genannten Autoren haben diesem Punkt schon ihre Aufmerksamkeit gewidmet. Die im Folgenden entwickelte Methode wird uns zum ersten Male erlauben, das Problem in allgemeiner und anschaulicher Weise zu diskutieren. Als triviale Grenzfälle möge man dabei im Auge behalten, daß einerseits eine dicke isotherme Schicht überhaupt keine Absorptionslinien gibt und andererseits eine kalte Deckschicht in derselben Weise absorbiert wie z. B. die Erdatmosphäre.

#### 4. Strahlungsgleichgewicht einer Atmosphäre mit variablem Absorptionskoeffizienten und vorgegebener Temperaturschichtung

Es sei wieder  $\kappa_\nu$  der als Funktion der Frequenz und evtl. der Tiefe gegebene Absorptionskoeffizient. Im Moment erweist es sich dabei zweckmäßig, kontinuierliche und Linienabsorption bei derselben Wellenlänge zusammenzufassen. Die entsprechende optische Tiefe sei  $\tau_\nu$ . Die Kirchhoff-Planck-Funktion  $E_\nu(\tau_\nu)$  für die Frequenz  $\nu$  denken wir uns als Funktion von  $\tau_\nu$  gegeben (s. u.). Dann sind bekanntlich an der Sternoberfläche die Strahlungsintensität  $I_\nu(\vartheta)$  und der Strahlungstrom  $\pi F_\nu$  exakt bestimmt durch

$$I_\nu(\vartheta) = \int_0^\infty E_\nu(\tau_\nu) e^{-\tau_\nu \sec \vartheta} d\tau_\nu \sec \vartheta \quad (1)$$

und

$$F_\nu = 2 \int_0^\infty E_\nu(\tau_\nu) K_2(\tau_\nu) d\tau_\nu, \quad (2)$$

wo  $K_2$  bzw.  $K_n$  die bekannten Integralexponentialfunktionen [z. B. <sup>20)</sup>, Anhang B] bedeuten.

Im Anschluß an eine Bemerkung von A. S. Eddington [<sup>21)</sup>, S. 411] und besonders eine Arbeit von D. Barbier [<sup>22)</sup>, deren Methode wir nur ein wenig modifizieren, gehen wir nun so vor:

Wir denken uns  $E_\nu$  in eine Taylorsche Reihe um eine nachher noch festzulegende Stelle  $\tau_\nu^*$  entwickelt und erhalten:

$$I_\nu(\vartheta) = \int_0^\infty \left[ E_\nu(\tau_\nu^*) + (\tau_\nu - \tau_\nu^*) \left( \frac{dE_\nu}{d\tau_\nu} \right)_{\tau_\nu^*} + \frac{(\tau_\nu - \tau_\nu^*)^2}{2} \left( \frac{d^2 E_\nu}{d\tau_\nu^2} \right)_{\tau_\nu^*} + \dots \right] \cdot e^{-\tau_\nu \sec \vartheta} d\tau_\nu \sec \vartheta \quad (3)$$

oder

$$I_\nu(\vartheta) = E_\nu(\tau_\nu^*) + (\cos \vartheta - \tau_\nu^*) \left( \frac{dE_\nu}{d\tau_\nu} \right)_{\tau_\nu^*} + \left( \cos^2 \vartheta - \tau_\nu^* \cos \vartheta + \frac{\tau_\nu^{*2}}{2} \right) \left( \frac{d^2 E_\nu}{d\tau_\nu^2} \right)_{\tau_\nu^*} + \dots \quad (4)$$

<sup>21)</sup> A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne, Berlin 1928.

<sup>22)</sup> D. Barbier, Ann. d'Astrophys. 7, 115 (1944).

Hier können wir nun — dies ist die entscheidende Idee von D. Barbier — rechts das Glied mit  $\frac{dE_v}{d\tau_v}$  zum Verschwinden bringen, indem wir

$$\tau_v^* = \cos \vartheta \quad (5)$$

wählen. Diese Art der Approximation ist besonders günstig, weil an derselben Stelle das Glied mit  $\frac{d^2 E_v}{d\tau_v^2}$  ein Minimum hat, denn es ist

$$\frac{d}{d\tau_v} \left( \cos^2 \vartheta - \tau_v^* \cos \vartheta + \frac{\tau_v^{*2}}{2} \right) \Big|_{\tau_v^* = \cos \vartheta} = 0. \quad (6)$$

Es wird also nun

$$I_v(\vartheta) = E_v(\tau_v^* = \cos \vartheta). \quad (7)$$

Die entsprechende Formel für den Strahlungstrom erhält man ganz analog direkt aus Gl. (2) oder indem man auf Gl. (4) die Definitionsgleichung  $F_v = 2 \int I_v \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$  anwendet und findet so

$$F_v = E_v \left( \tau_v^* = \frac{2}{3} \right), \quad (8)$$

wobei das dritte Glied rechts wieder ein Minimum wird<sup>23)</sup>.

Nunmehr wenden wir uns der Theorie der Absorptionslinien zu. Ganz allgemein kann man — was vielfach noch einfacher ist, als die in der Literatur angegebenen Methoden — stets nach Gl. (1) bzw. (2) numerisch integrieren, wie das z. B. A. Rosa<sup>24)</sup> für die Balmerlinien im Sonnenspektrum getan hat.

Hat man es nicht mit einer so ungewöhnlichen Tiefenabhängigkeit der Konzentration absorbierender Atome zu tun, so werden meist die einfacheren Gl. (7) und (8) genügen. Man braucht nun also nur für jede Wellenlänge in der Linie

$$\tau_v = \int_0^{\bar{\tau}} \frac{\kappa_v}{\kappa} d\bar{\tau} \text{ in Abhängigkeit von der optischen Tiefe } \bar{\tau} \text{ für die Gesamtstrahlung}$$

zu berechnen, als deren Funktion  $E_v$  ja meist zunächst gegeben sein wird.

Besonders einfach und übersichtlich werden die Formeln, wenn wir uns dem praktisch weitaus wichtigsten Fall schwacher Absorption ( $R < 0,2$ ) zuwenden: Wir bezeichnen nun die einer bestimmten geometrischen Tiefe entsprechende optische Tiefe für das kontinuierliche Spektrum in der Nähe der Spektrallinie mit  $\tau$ ; in der Linie komme hierzu der stark frequenzabhängige Anteil  $\Delta\tau_v$  der Linienabsorption, den wir uns als Funktion von  $\tau$  gegeben denken. Ist nun  $\kappa$  der kontinuierliche Absorptionskoeffizient in der Umgebung der Linie und  $\kappa_v$  der Linienabsorptionskoeffizient, so gilt also

$$\Delta\tau_v = \int_0^{\bar{\tau}} \frac{\kappa_v}{\kappa} d\bar{\tau}. \quad (9)$$

<sup>23)</sup> D. Barbier entwickelt l. c. nicht nach unserem  $\tau_v - \tau_v^*$ , sondern nach analogen Differenzen der optischen Tiefe  $\bar{\tau}$  für die Gesamtstrahlung. Das obige Verfahren dürfte sich durch größere Einfachheit und Übersichtlichkeit empfehlen.

<sup>24)</sup> A. Rosa, Z. Astrophys. 24, 38 (1944).

Nach Gl. (7) bzw. (8) erhalten wir jetzt die Strahlungsintensität von  $\odot$ -Mitte und  $\odot$ -Rand bzw. den Strahlungsstrom, indem wir  $E_r(\tau)$  für folgende Argumente anschreiben:

	Strahlungsintensität		Strahlungsstrom $F_r$
	Mitte $I_r(0)$	Rand $I_r(\vartheta)$	
Kontinuum:	$\tau = 1$	$\tau = \cos \vartheta$	$\tau = \frac{2}{3}$
Linie:	$\tau + \Delta\tau_r = 1$	$\tau + \Delta\tau_r = \cos \vartheta$	$\tau + \Delta\tau_r = \frac{2}{3}$

(10)

Hierbei machen wir nun die sinngemäßen Approximationen:

1. Wir schreiben  $\Delta\tau_r$  für die „ungestörten“ Argumente  $\tau$  des Kontinuums an, als deren Funktion wir uns  $E_r(\tau)$  im folgenden stets geschrieben denken (NB!).

2. Wir entwickeln  $E_r$  nach den kleinen Änderungen  $\Delta\tau_r < \tau$ .  
Damit erhalten wir zunächst für die Strahlungsintensität

$$I_r(\vartheta) = E_r[\cos \vartheta - \Delta\tau_r(\cos \vartheta)] = E_r(\cos \vartheta) - \left(\frac{dE_r}{d\tau}\right)_{\cos \vartheta} \cdot \Delta\tau_r(\cos \vartheta) \dots \quad (11)$$

Die Tiefe  $R = \frac{I_{\text{Kontin.}} - I_{\text{Linie}}}{I_{\text{Kontin.}}}$  wird daher

$$R(\cos \vartheta) = \frac{1}{E_r(\cos \vartheta)} \left(\frac{dE_r}{d\tau}\right)_{\cos \vartheta} \cdot \Delta\tau_r(\cos \vartheta) = \left(\frac{d \ln E_r}{d\tau}\right)_{\cos \vartheta} \cdot \Delta\tau_r(\cos \vartheta) \quad (12)$$

und ihre Mitte-Rand-Variation (welche für die schwachen Linien direkt dem  $L/C$  von Miss Adam gleich ist) nimmt die überaus einfache Form an

$$\frac{R(\cos \vartheta)}{R(1)} = \frac{\left(\frac{d \ln E_r}{d\tau}\right)_{\cos \vartheta}}{\left(\frac{d \ln E_r}{d\tau}\right)_1} \cdot \frac{\Delta\tau_r(\cos \vartheta)}{\Delta\tau_r(1)}. \quad (13)$$

Dabei hängt rechts der erste Faktor nur mit der Tiefenabhängigkeit der Kirchhoff-Planck-Funktion zusammen. Er kann entweder aus der Temperaturschichtung berechnet oder — für die Sonne — aus der gemessenen Mitte-Rand-Variation des Kontinuums ermittelt werden.

Die Linientiefe  $R_F$  für den Strahlungsstrom — wie wir ergänzend noch bemerken wollen — kann man leicht nach Gl. (12) berechnen, indem man im Sinne von (10) den  $\cos \vartheta = \frac{2}{3}$  setzt.

## 5. Vergleich des neuen Verfahrens mit der Methode der Gewichtsfunktionen und mit Houtgasts Rechnungen

Ehe wir uns den Anwendungen unserer Gl. (12) zuwenden, wollen wir sie noch kurz für einige charakteristische Beispiele mit der Methode der Gewichtsfunktionen vergleichen: Wir beschränken uns dabei — obwohl dies nicht unbedingt nötig wäre — auf die Annahme, daß die Kirchhoff-Planck-Funktion



durch einen linearen Ausdruck

$$E_r(\tau) = E_r(0) (1 + \beta_0 \tau) \quad (14)$$

dargestellt wird.

Nach Gl. (12) ist dann die Linientiefe  $R$  gegeben durch

$$R = \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 \cos \vartheta} \Delta \tau_r (\cos \vartheta) = \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 \cos \vartheta} \int_0^{\tau = \cos \vartheta} \frac{\kappa_r}{\kappa} d\tau. \quad (15)$$

Die entsprechende Tiefe für den Strahlungstrom  $R_F$  erhält man daraus einfach mit  $\cos \vartheta = \frac{2}{3}$ .

Nach der Methode der Gewichtsfunktionen ergibt sich

$$R' = \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 \cos \vartheta} \int_0^\infty e^{-\tau \sec \vartheta} \cdot \frac{\kappa_r}{\kappa} d\tau \quad (16)$$

bzw. für den Strahlungstrom

$$R'_F = \frac{\beta_0}{1 + \frac{2}{3}\beta_0} \int_0^\infty 2 K_2(\tau) \cdot \frac{\kappa_r}{\kappa} d\tau. \quad (17)$$

Beim Vergleich der beiden Formelpaare stimmen die Faktoren vor den Integralen völlig überein; wir werden sie daher im folgenden überall weglassen.

Das Integral selbst wird für das Schuster-Schwarzschild-Modell ( $\kappa_r$  hat bei  $\tau = 0$  eine steile Zacke — so daß  $\int_0^{\kappa_r} d\tau = \Delta \tau_r$ , die optische Tiefe der Deckschicht ist — während in größerer Tiefe die selektive Absorption verschwindet) in allen vier Fällen übereinstimmend gleich  $\Delta \tau_r$ .

Im Milne-Eddington-Modell ist  $\frac{\kappa_r}{\kappa} = \text{const}^{25}$ . Das Integral für  $R$  wird nach (15) und (16) wieder übereinstimmend gleich  $\frac{\kappa_r}{\kappa} \cos \vartheta$ . Den Ausdruck für  $R_F$  erhält man nach (15) auch übereinstimmend mit (17), indem man  $\cos \vartheta = \frac{2}{3}$  setzt.

Um einen Vergleich bezüglich allgemeinerer Schichtungen zu bekommen, untersuchen wir noch Verteilungsgesetze der Art

$$\frac{\kappa_r}{\kappa} \sim e^{-\alpha \tau}, \quad (18)$$

aus denen man durch Überlagerung ja fast jedes einigermaßen plausible Modell

<sup>25)</sup> Für lineare Tiefenabhängigkeit von  $E_r$  erweist sich übrigens unsere Gl. (12) als identisch mit einer Formel, die P. ten Bruggencate<sup>[44]</sup>, Gl. (13)] für M. E.-Modelle mit beliebigem  $E_r$  nach der Methode der Gewichtsfunktionen gefunden hat.

aufbauen kann. Dann wird das Integral in (15)

$$\int_0^{\cos \vartheta} e^{-\alpha \tau} d\tau = \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha \cos \vartheta}), \quad (19)$$

während man in (16)

$$\int_0^{\infty} e^{-\tau(\alpha + \sec \vartheta)} d\tau = \frac{1}{\alpha + \sec \vartheta} \quad (20)$$

und in (17)<sup>26)</sup>

$$\int_0^{\infty} 2 K_3(\tau) e^{-\alpha \tau} d\tau = \alpha^{-3} [\alpha^2 - 2\alpha + 2 \ln(1 + \alpha)] \quad (21)$$

erhält. Den Vergleich einiger charakteristischer Werte zeigt die folgende Tabelle:

Neue Methode $R$ (Gl. 19) (daraus $R_p$ für $\cos \vartheta = 2/3$ )		Methode der Gewichtsfunktionen $R$ (Gl. 20) $R_p$ (Gl. 21)	
$\alpha < 1$	$\cos \vartheta$	$\cos \vartheta$	$2/3$
$\alpha = 1$ und $\cos \vartheta = 1$	0,63	0,50	
$\alpha = 1$ und $\cos \vartheta = 2/3$	0,49	0,40	0,49
$\alpha = 1$ und $\cos \vartheta = 0,3$	0,26	0,23	
$\alpha = 1$ und $\cos \vartheta = 0,15$	0,14	0,13	
$\alpha > 1$	$\alpha^{-1}$	$\alpha^{-1}$	

Die Übereinstimmung ist durchweg so gut, wie man es nur erwarten kann.

Auch die „Schichtmodelle“ J. Houtgasts<sup>26)</sup> lassen sich — soweit es sich um wahre Absorption in den Linienflügeln handelt [26), Abb. 41] oder [27), Abb. 1] — leicht überblicken. Erstreckt sich — wie Houtgast annimmt — die selektive Absorption nur von  $\tau = 0$  bis  $\tau_1$ , so sieht man an Hand von Gl. (12) ohne weiteres, daß für  $\cos \vartheta > \tau_1$  die Linientiefe  $R$  bzw. das Minnaertsche  $c$  proportional  $(1 + \beta_0 \cos \vartheta)^{-1}$  verläuft, um dann für  $\cos \vartheta < \tau_1$  mit  $(1 + \beta_0 \cos \vartheta)^{-1} \frac{\cos \vartheta}{\tau_1}$  weiter zu gehen.

<sup>26)</sup> Allgemein ist:

$$\int_0^{\infty} K_n(x) e^{-\alpha x} dx = \int_{x=0}^{\infty} \int_{w=1}^{\infty} \frac{e^{-x(w+\alpha)}}{w^n} dw dx = \int_{w=1}^{\infty} \frac{dw}{w^n (w + \alpha)}.$$

Mit Hilfe der Partialbruchzerlegung

$$\frac{1}{w^n (w + \alpha)} = \frac{1}{\alpha^n} \left[ \frac{\alpha^{n-1}}{w^n} - \frac{\alpha^{n-2}}{w^{n-1}} + \frac{\alpha^{n-3}}{w^{n-2}} - \dots \pm \frac{\alpha}{w^2} \mp \frac{\alpha}{w(w + \alpha)} \right]$$

(obere Vorzeichen für gerade  $n$ ) erhält man:

$$\int_0^{\infty} K_n(x) e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha^n} \left[ \frac{\alpha^{n-1}}{n-1} - \frac{\alpha^{n-2}}{n-2} + \frac{\alpha^{n-3}}{n-3} - \dots \pm \alpha \mp \ln(1 + \alpha) \right] \quad (21a)$$

<sup>27)</sup> L. Spitzer, Astrophys. J. 99, 107 (1944).

In der Tat approximieren diese beiden Kurvenstücke die gestrichelten Kurven in Houtgasts Abb. 41 recht gut und machen vor allem deren inneren Zusammenhang durchsichtig.

An dieser Stelle liegt die Frage nahe, ob unser neues Verfahren auch für den Fall verallgemeinert werden kann, daß der Strahlungsaustausch dem Schema „Streuung“ oder „Extinktion“ folgt. Für den Grenzfall geringer Linientiefe  $R$  ( $< 0,2$ ) ist dies in der Tat möglich: Man braucht nur an Stelle von Gl. (1) und (2) deren bekannte Verallgemeinerung [20], Gl. 63, 9 und 10] zu nehmen, und für die Ergiebigkeit die Neumannsche Reihenentwicklung (ebd. Gl. 67, 3) anzusetzen. Benutzt man für  $E_r$  noch den üblichen linearen Ansatz, so läßt sich das Ergebnis in ganz einfacher und übersichtlicher Weise anschreiben. Man kann so z. B. das qualitative Verhalten der von Houtgast durchgerechneten Schichtmodelle leicht diskutieren, aber leider ist in quantitativer Hinsicht die Übereinstimmung der neuen Methode mit exakteren Rechnungen nun eine sehr schlechte geworden. (Insbesondere bei großen  $\beta_0$  und Annäherung an das Schuster-Schwarzschild-Modell treten Abweichungsfaktoren bis zu  $\sim 2$  auf).

Der tiefere Grund, weshalb das bei „Absorption“ so gute Verfahren nun so schlecht funktioniert, ist folgender:

Schreibt man z. B. Gl. (1) in der Form  $I_r(\vartheta) = \int_0^1 E_r(\tau) d(e^{-\tau \sec \vartheta})$ , so sieht man, daß man den Übergang vom Kontinuum zur Linie auffassen kann als eine Verzerrung des Abszissenmaßstabes bei dieser Integration.

Im Fall von Streuung und Extinktion dagegen tritt eine direkte Änderung des Integranden ein und unsere Näherungsmethode zur Berechnung des Integrals wird desto schlechter sein, je abrupter diese Änderungen sind, d. h. eben bei großen  $\beta_0$  und bei unstetiger Beschränkung von  $\sigma_r$  auf die obersten Schichten (S. S.-Modell). Aus diesen Erwägungen heraus wollen wir hier darauf verzichten, die allgemeinen Formeln explizit anzuschreiben.

## 6. Die Mitte-Rand-Variation der Fraunhoferlinien auf der Sonnenscheibe

Für die praktische Anwendung unserer Gl. (12) und (13) ist es — insbesondere am Sonnenrand — wichtig, die Tiefenabhängigkeit von  $E_r(\tau)$  ziemlich genau zu kennen.

Die eine Möglichkeit zu ihrer Ermittlung stützt sich auf die gemessene Mitte-Rand-Verdunkelung im Kontinuum nach C. G. Abbot, H. Raudenbusch u. a.

Approximiert man diese z. B. durch einen Ausdruck

$$I_{r,0}(\vartheta) = A_0 + A_1 \cos \vartheta + A_2 \cos^2 \vartheta + A_3 \cos^3 \vartheta, \quad (22)$$

(wo sämtliche Konstanten natürlich von der Wellenlänge abhängen), so gilt nach R. Lundblad<sup>20)</sup> bekanntlich<sup>20)</sup>

$$E_r(\tau) = A_0 + A_1 \tau + \frac{A_2}{2!} \tau^2 + \frac{A_3}{3!} \tau^3 \quad (23)$$

und es wird

$$\frac{dE_r}{d\tau} = A_1 + A_2 \tau + \frac{A_3}{2} \tau^2. \quad (24)$$

<sup>20)</sup> R. Lundblad, *Astrophys. J.* 58, 113 (1923).

<sup>20)</sup> Unter Umständen könnte man auch Gebrauch davon machen, daß einem Glied  $A e^{-\alpha \tau}$  in  $E_r$  in der Intensität ein Beitrag  $A(1 + \alpha \cos \vartheta)^{-1}$  entspricht.

In der üblichen linearen Näherung ( $A_2 = A_3 = 0$ ) wäre also einfach  $\left(\frac{d \ln E_r}{d\tau}\right)_{\cos \vartheta} = \frac{A_1}{I(\cos \vartheta)}$  bzw. — in der bekannten Bezeichnungsweise mit  $\beta_0 = A_1/A_1$  — gleich  $\beta_0/1 + \beta_0 \cos \vartheta$ . Im allgemeinen können wir uns aber am Sonnenrand nicht mit dieser groben Näherung begnügen, sondern müssen die im Sinne der Gl. (23) von R. Lundblad<sup>28)</sup>, D. Chalonge und V. Kourganoff<sup>30)</sup> sowie D. Barbier<sup>31)</sup> berechneten Koeffizienten benutzen. Auch hierbei müssen wir uns darüber klar sein, daß diese Formeln für  $\cos \vartheta$  bzw.  $\tau < 0,2$  bis 0,3 eine Extrapolation darstellen. Man möchte hoffen, daß Messungen am äußersten Sonnenrand bei totalen Finsternissen nach K. Schwarzschilds Methode hier bald weiter helfen.

Die bis jetzt von verschiedenen Autoren durchgerechneten Modelle der Sonnenatmosphäre sind noch nicht gut genug, um hier weiter zu führen. In den äußersten Schichten sind nämlich zwei Dinge wesentlich: 1. Genaue numerische Berechnung

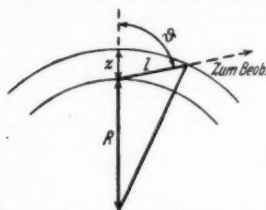


Abb. 1. Bis zu welchem  $\vartheta$  darf man die Sonnenatmosphäre als planparallel geschichtet betrachten?

des Beitrages der Fraunhoferlinien zum Gesamtstrahlungsaustausch. Trotzdem auf diesem Gebiet über das klassische „Blanketing“-Modell Milnes hinaus insbesondere von S. Chandrasekhar<sup>32)</sup> und G. Münch<sup>33)</sup> beachtliche Fortschritte erzielt worden sind, können die vorliegenden numerischen Ergebnisse noch nicht befriedigen. Gegenüber der „grauen“ Atmosphäre dürften die Linien — wie man auch qualitativ versteht — wohl eine Erwärmung der mäßig tiefen Schichten ( $\tau \sim 0,2$  bis 0,5) und eine Abkühlung der äußersten Zone ( $\tau < 0,2$ ) bewirken.

2. Dieser Abkühlung wirkt in der Chromosphäre ab  $\sim 1000$  km „Höhe“ — vgl. z. B. R. Wildt<sup>34)</sup> — entgegen eine Erwärmung, die schließlich auf die enormen Temperaturen der Korona führt. Da — wie sich immer mehr zeigt — in den tieferen Schichten nichts Derartiges zu bemerken ist, so gewinnt die Hypothese von L. Biermann und P. ten Bruggencate<sup>35)</sup>, daß die Erwärmung durch einströmende kosmische Materie erfolgt, sehr an Wahrscheinlichkeit. Auch die bedeutsamen Arbeiten von C. W. Allen<sup>36)</sup> und H. C. v. d. Hulst<sup>37)</sup> über die „Staub-Korona“ tragen zu ihrer Stützung bei.

Bei der geschilderten Lage scheint es das Vernünftigste, zunächst einfach z. B. mit den von D. Chalonge und V. Kourganoff<sup>30)</sup> berechneten Koeffizienten für Gl. (22) zu rechnen.

An dieser Stelle muß weiterhin kurz diskutiert werden, bis zu welcher Annäherung an den Sonnenrand eigentlich das übliche planparallel geschichtete Atmosphärenmodell brauchbar bleibt. Betrachten wir (Abb. 1) einen Strahl, der eine Schicht der (geometrischen) Dicke  $z$  unter dem Winkel  $\vartheta$  durchsetzt! Seine

<sup>30)</sup> D. Chalonge, und V. Kourganoff, *Ann. d'Astrophys.* **9**, 69 (1946).

<sup>31)</sup> D. Barbier, *Ann. d'Astrophys.* **9**, 173 (1946).

<sup>32)</sup> S. Chandrasekhar, *Monthly Not.* **96**, 21 (1935); vergl. auch A. Unsöld, *Z. Astrophys.* **22**, 356 (1943).

<sup>33)</sup> G. Münch, *Astrophys. J.* **104**, 87 (1946).

<sup>34)</sup> R. Wildt, *Astrophys. J.* **105**, 36 (1947).

<sup>35)</sup> L. Biermann u. P. ten Bruggencate, *Veröff. Göttingen* Nr. 83, 1947.

<sup>36)</sup> C. W. Allen, *Monthly Not.* **106**, 137 (1946).

<sup>37)</sup> H. C. v. d. Hulst, *Astrophys. J.* **105**, 471 (1947).

Weglänge  $l$  innerhalb der Schicht ergibt sich durch eine elementare Näherungsrechnung zu

$$l = z \sec \theta \left( 1 - \frac{z}{2R} \tan^2 \theta \dots \right). \quad (25)$$

Die „ebene“ Näherung wird also versagen, sobald etwa

$$\frac{z}{2R \cos^2 \theta} > 0,2 \text{ oder } \cos \theta < \sqrt{2,5 z/R} \quad (26)$$

ist. Begrenzen wir versuchsweise für  $\cos \theta \approx 0,1$  unsere Schicht durch die optischen Tiefen 0,1 und 0,01, so nimmt dazwischen nach dem Modell von B. Strömgren<sup>[38]</sup>, S. 81;  $\log A = 3,8$  der Gasdruck entsprechend  $\Delta \log p = 0,52$  ab. Rechnen wir mit einem effektiven Molekulargewicht 1,5, so erhält man eine Höhendifferenz  $z \approx 120$  km und damit  $\cos \theta < 0,02$ . Eine Wiederholung der Rechnung mit entsprechend revidierten optischen Tiefen würde diese Grenze kaum ändern. Sämtliche im Vorhergehenden erwähnte Messungen liegen also noch im Gültigkeitsbereich des ebenen Modells.

Um die Mitte-Rand-Variation einzelner Linien diskutieren zu können, müßten wir weiterhin eine genaue Kenntnis der selektiven optischen Tiefe  $\Delta \tau$ , als Funktion von  $\tau$  haben.

Auch hierfür sind die vorliegenden Modelle eigentlich noch nicht genau genug. Wir beschränken uns deshalb darauf, ein charakteristisches Beispiel — an dem aber schon alles Wesentliche zu sehen ist — an Hand des Sonnenmodells von B. Strömgren<sup>[38]</sup>, S. 81,  $\log A = 3,8$  durchzurechnen: Bei  $\lambda 4560$  (entsprechend dem Mittelwert der Messungen von Miss Adam) betrachten wir zunächst schwache Fe-Linien mit 2 Volt Anregungsspannung. Bei der Berechnung von Anregung und Ionisation lassen wir alle statistischen Gewichtungsfaktoren beiseite.

Nach D. Chalonge und V. Kourganoff<sup>39)</sup> ist für  $\lambda 4560$  in Gl. (22) (mit  $A_3 = 0$ )

$$A_0 = 0,1837, \quad A_1 = 0,9638, \quad A_2 = -0,1482. \quad (27)$$

Für

$$\frac{d \ln E_\nu}{d\tau} = \frac{A_1 + A_2 \tau}{A_0 + A_1 \tau + \frac{A_2}{2} \tau^2} \quad (28)$$

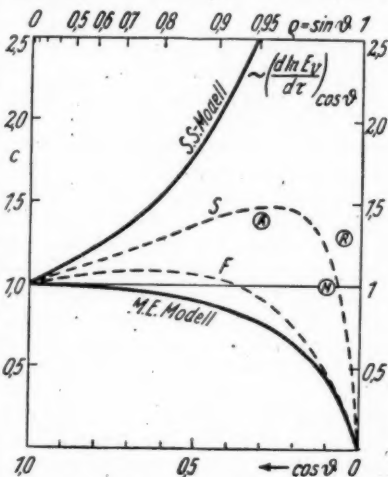


Abb. 2. Mitte-Rand-Variation der Fraunhoferlinien bei  $\lambda 4560 \text{ \AA}$  auf der Sonne.  $\rho = \sin \theta$  ist der Abstand von der Mitte der Sonnenscheibe (Radius = 1). Neben den ausgezogenen Kurven für das Schuster-Schwarzschild- bzw. Milne-Eddington-Modell sind gestrichelt eingezeichnet die Kurven für Fe-Linien mit 2 Volt Anregungsspannung.  $S$  ist berechnet für schwache Linien. Die Kreise bezeichnen die Messungen schwacher Linien von Miss Adam, Minnaert und Redman.  $F$  ist berechnet für die Flügel entsprechender starker Linien, die durch die Stöße von H-Atomen verbreitert werden

<sup>38)</sup> B. Strömgren, København Publ. Nr. 138 = Danske Vid. Selskab 21, Nr.3, 1944.

erhält man hieraus die in Abb. 2 oben angezeichnete Kurve<sup>39)</sup>. Sie gibt nach Gl. (13) zugleich die Mitte-Rand-Variation der Linien für das Schuster-Schwarzschild-Modell.

Als anderen Grenzfall zeichnen wir sogleich die entsprechende Kurve für das Milne-Eddington-Modell. Hier ist  $\Delta\tau_r \sim \tau$ , wir müssen also die Ordinaten der *S*-Kurve einfach noch mit  $\cos \vartheta$  multiplizieren.

Sodann berechnen wir an Hand des B. Strömgrenschen Modells die Anzahl der mit 2 Volt angeregten neutralen Fe-Atome in einer Säule von 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt, die bis zur optischen Tiefe für das Kontinuum (bei  $\lambda$  4560)  $\tau = \cos \vartheta$  hinabreicht. Multiplizieren wir (28) mit diesen Zahlen, so erhalten wir die Mitte-Rand-Variation der schwachen Linien (*S* in Abb. 2) die zu den durch Kreise mit eingetragenen Beobachtungen von Adams, Minnaert und Redman so gut paßt, wie man dies eben erwarten kann.

Wollen wir dagegen den Mitte-Rand-Effekt der Flügel starker Linien (Houtgast) berechnen, so müssen wir bedenken, daß hier der Absorptionskoeffizient nicht nur der Anzahl absorbierender Atome pro cm<sup>3</sup>, sondern außerdem der Dämpfungskonstante  $\gamma$  proportional ist. Letztere wächst aber bei Stoßdämpfung proportional dem Druck an<sup>40)</sup>. Wir haben hier angenommen, daß es sich um Stöße durch H-Atome handelt und  $\gamma$  dementsprechend dem Gasdruck proportional gerechnet. So erhält man die Kurve *F*(lügel) in Abb. 2, die ganz gut zum Charakter der Houtgastschen Beobachtungen paßt.

Ein detaillierterer Vergleich hätte — wie gesagt — erst Sinn an Hand eines genaueren Modells der Sonnenatmosphäre. Wenn einmal ein solches vorliegt, könnte es sich auch lohnen, einige Linien mit Hilfe von Gl. (1) genauer durchzurechnen.

Übrigens dürfte die Mitte-Rand-Variation später auch eine hübsche Möglichkeit an die Hand geben, um empirisch zwischen Stoßdämpfung durch Wasserstoffatome ( $\gamma \sim p_e$ ) bzw. freie Elektronen ( $\gamma \sim p_e$ ) zu unterscheiden<sup>41)</sup>. Nach Strömgrens Modell wäre zwischen  $\cos \vartheta = 1$  und 0,2 in letzterem Falle eine um ungefähr 35% stärkere Abnahme zu erwarten.

Nach Gl. (12) und (28) kann man übrigens noch leicht ausrechnen, welche Abhängigkeit von  $\tau$  die Konzentration der absorbierenden Atome zeigen müßte, damit die Linien überall auf der Sonnenscheibe gleich stark hervortreten. Man findet von  $\tau = 1$  bis 0 eine Abnahme um einen Faktor 1,6; bei  $\tau = 0$  müßte aber noch eine selektiv absorbierende Deckschicht (wie im *S.S.*-Modell) von bestimmter optischer Dicke vorhanden sein.

Es ist zu hoffen, daß eine eingehende numerische Diskussion der Beobachtungen mit Hilfe der hier entwickelten Methoden zu wichtigen Erkenntnissen über die Entstehung der Fraunhoferlinien und die Struktur der Sonnenatmosphäre führen wird.

<sup>39)</sup> Für  $\cos \vartheta = 0$  erreicht sie den Wert 6,91.

<sup>40)</sup> Ihre geringe Temperaturabhängigkeit können wir vorerst vernachlässigen.

<sup>41)</sup> In anderer Weise haben dies schon P. ten Bruggencate und J. Houtgast<sup>42)</sup> selbst versucht.

<sup>42)</sup> P. ten Bruggencate u. J. Houtgast, Z. Astrophys. 20, 149 (1940).

<sup>43)</sup> P. ten Bruggencate, V. J. S. 75, 203 (1940).

<sup>44)</sup> P. ten Bruggencate, Naturwiss. 33, 91 (1946).

<sup>45)</sup> A. Unsöld, V. J. S. Astron. Ges. 78, 213 (1944).

Kiel, Institut f. theoretische Physik und Sternwarte.

(Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1948.)

Es  
protu  
tuber  
verzi  
atmos  
gewic  
die B  
sation  
Besetz  
geben

Di  
den S  
gender  
facher  
atmos  
mehr  
von d  
tionsg  
Wert  
leicht  
ches U  
geschl  
quant  
heben  
In  
der L  
Anreg  
Nähe  
nomm  
weiche  
gering  
recht

1)  
2)



# Ionisation und Anregung in den Sonnenprotuberanzen

Von Karl Wurm

## Inhaltsübersicht

Es wird eine Analyse der Ionisations- und Anregungsverhältnisse der Sonnenprotuberanzen durchgeführt, die im Gegensatz zu der bisher vorliegenden Protuberanzentheorie auf jede Verwendung der Saha- und Boltzmann-Gleichung verzichtet. Die Benutzung der letzteren verbietet sich, da in den Protuberanzatmosphären nachweislich extreme Abweichungen von einem thermischen Gleichgewichtszustand vorliegen. Die Ausführungen erstrecken sich in erster Linie auf die Bestimmung folgender Größen: Elektronendichte  $N_e$ , Gesamtdichte  $N$ , Ionisationsgrad des H-Atoms  $N_{HII}/N_{HI}$ , Elektronentemperatur  $T_e$  sowie die relative Besetzung der Balmerterme  $n=2, n=3$ . Es wird weiterhin eine Methode angegeben, welche die Intensität der Ly  $\alpha$ -Strahlung zu ermitteln gestattet.

## Einleitung

Die Wichtigkeit der Kenntnis der Ionisations- und Anregungsverhältnisse in den Sonnenprotuberanzen braucht nicht besonders betont zu werden. Die folgenden Ausführungen korrigieren diesbezüglich bestehende Ansichten in mehrfacher Hinsicht. Die fundamentale Größe jeder Ionisationstheorie einer Sternatmosphäre, die Elektronendichte, wird zu  $10^{10,5}$  bis  $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$  gefunden, somit um mehr als eine Zenerpotenz höher, als bis jetzt angenommen wurde. Abweichend von der bisherigen Auffassung ist ebenfalls das Resultat in bezug auf den Ionisationsgrad des Wasserstoffs, der sich zu nur 50 bis 90% ergibt, wobei der geringere Wert das größere Gewicht hat. Es ist nicht ausgeschlossen, daß letzterer noch leicht unterschritten wird. Bei der Elektronendichte kann andererseits ein schwaches Überschreiten der angegebenen oberen Grenze nicht mit voller Sicherheit ausgeschlossen werden. Diese Unsicherheiten werden sich jedoch durch einfache, quantitative photometrische Messungen in den Protuberanzenspektren leicht beheben lassen. Obige Daten stützen sich auf rohe Schätzungen von Intensitäten.

In den Diskussionen zur Klärung der Anregungsverhältnisse<sup>1)</sup> und der Rolle der Lyman  $\alpha$ -Strahlung in der Dynamik der Protuberanzen<sup>2)</sup> fällt der Höhe der Anregungstemperatur der Balmerterme eine besondere Bedeutung zu. Wegen der Nähe der Photosphäre (geringe Strahlungsverdünnung) wird gewöhnlich angenommen, daß dieselbe nur wenig von der Grenztemperatur der Photosphäre abweichen kann und deren Wert evtl. wegen der vorhandenen Überanregung um ein geringes übertreffen wird. Die nachfolgenden Ausführungen zeigen, daß keine Berechtigung dafür vorhanden ist, den Balmertermen überhaupt eine einheitliche

<sup>1)</sup> Vergl. dazu A. Unsöld, Sternatmosphären, Berlin 1938.

<sup>2)</sup> P. ten Bruggencate, Veröff. Sternwarte Göttingen, Nr. 77, 1944.

Anregungstemperatur zuzuschreiben. Für die Terme der  $H_\alpha$ -Linie wird zudem im Falle der ruhenden Protuberanzen eine Anregungstemperatur gefunden, die beträchtlich unter der Photosphärentemperatur liegt ( $2750^\circ$ ). In Verbindung mit Überlegungen in einer vorangegangenen Mitteilung<sup>3)</sup> ergibt sich, daß bereits in photosphärennahen, chromosphärischen Gasmassen das thermische Gleichgewicht schon ziemlich vollständig zusammenbricht. Dies wird auch dann gelten, wenn abweichend vom vorliegenden Falle der Protuberanzen keine zusätzliche Überanregung existiert.

Wie weiter gezeigt werden wird, existiert in den Protuberanzen eine intensive Ly  $\alpha$ -Strahlung, deren Intensität einer Gleichgewichtsstrahlung bei Temperaturen zwischen  $10000$  bis  $13000^\circ$  äquivalent ist. Ein prozentual geringer Überschuss in dem nach außen gerichteten Anteil dieser „diffusen“ Strahlung über den entgegengesetzten Strahlungsfluß würde genügen, um die Protuberanzenmaterie zu tragen bzw. radial auswärts zu beschleunigen. Obwohl die Lyman  $\alpha$ -Hypothese der Protuberanzenbewegung mit diesem Resultat eine starke Stütze erhält<sup>4)</sup>, so scheitert eine endgültige Entscheidung jedoch daran, daß der nach außen gerichtete Nettostrom nicht ermittelt werden konnte.

### Die Elektronendichte in den Protuberanzen

In den Protuberanzenspektren beobachtet man neben dem Balmer- und Paschen-Kontinuum ebenfalls ein kontinuierliches Streukontinuum, herrührend von der Streuung des Photosphärenlichtes an den freien Elektronen. Die Kenntnis des Intensitätsverhältnisses  $II$  beider Kontinua in gleichen oder benachbarten Wellenlängenbereichen gestattet eine exakte Bestimmung der Elektronendichte  $n_e$ . Voraussetzung ist eine ungefähre Kenntnis der Elektronentemperatur. Das genannte Intensitätsverhältnis ist bei Benutzung des Balmer-Kontinuums durch den Ausdruck

$$\pi = \frac{10^{-32,53} n_{H^+} n_e T_e^{-3/2} e^{-(\chi_2 - h\nu)/kT_e} d\nu}{n_e \sigma_e \pi F_\nu} \quad (1)$$

gegeben. Im Zähler steht die pro Sekunde pro  $\text{cm}^3$  im Intervall  $\nu + d\nu$  emittierte Energie im Rekombinationskontinuum, der Nenner gibt für dasselbe Intervall und dasselbe Volumen die aus dem photosphärischen Strahlungsstrom  $\pi F_\nu$ , allseitig durch die Elektronen mit dem Streukoeffizienten  $\sigma_e$  herausgestreute Energie.  $\chi_2$  bezeichnet in (1) die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms gerechnet vom Quantenzustand  $n = 2$ . Mit

$$\pi F_\nu = \frac{\pi^2 h \nu^3 e^{-h\nu/kT_e}}{c^2}, \quad (2)$$

$T = 5700^\circ$ ,  $\sigma_e = 0,66 \cdot 10^{-24}$  wird für die Umgebung der Seriegrenze ( $h\nu = \chi_2$ )

$$II = 10^{-4,1} n_{H^+} T_e^{-3/2}. \quad (3)$$

Da die Elektronen praktisch vollständig von Wasserstoff herrühren, so ist  $n_{H^+} = n_e$ , also

$$n_e = 10^{4,1} T_e^{3/2} II. \quad (4)$$

<sup>3)</sup> Z. Astrophysik 28 im Erscheinen.

<sup>4)</sup> Daß P. ten Bruggencate (loc. cit) noch kürzlich zu der gerade entgegengesetzten Auffassung gelangte, ist unter anderem entscheidend durch die Voraussetzung einer höheren Anregungstemperatur der Balmerterme ( $5000^\circ < T < 7000^\circ$ ) bedingt.

Da weder  $T_e$  noch  $\Pi$  gegenwärtig exakt bekannt sind, so läßt sich im Anschluß an (4) nur eine größenordnungsmäßige Abschätzung erreichen. Was den Wert von  $T_e$  betrifft, so liegt dieser, wie an anderer Stelle <sup>5)</sup> auf Grund des Nichterscheinens von verbotenen Linien erschlossen wurde, sicherlich niedriger als  $10000^\circ$ . Andererseits fanden Davidson, Ornstein und Stratton <sup>6)</sup> bei einer schon länger zurückliegenden Untersuchung aus dem Intensitätsverlauf im Balmer-Kontinuum  $T_e = 3200^\circ$ . Man hat den Eindruck, daß in der späteren Literatur diesem Ergebnis — vielleicht ganz zu Unrecht — keine besondere Zuverlässigkeit beigegeben wurde. Wir wählen hier den Wert  $T_e = 5000^\circ$ , womit wir wahrscheinlich nicht weit fehlgehen. In bezug auf den Wert von  $\Pi$  liegen in der Literatur überhaupt keine Angaben vor, obwohl eine Bestimmung desselben wohl kaum besondere Schwierigkeiten bieten kann. Die in den Zeitschriften reproduzierten Spektren lassen jedoch sofort erkennen <sup>7)</sup>, daß  $\pi > 1$  sein muß, andererseits aber wohl kaum den Betrag von 100 übersteigt. Wir entscheiden uns für  $\Pi = 10$ , womit dann

$$n_e = 10^{10,75} \text{ cm}^{-3} \quad (5)$$

wird.

Wir rechnen weiterhin mit einem Werte  $n_e = 10^{10,5}$ , lassen jedoch nach größeren Werten hin einen Faktor  $10^{0,5}$  offen.

Die Frage, ob die Protuberanzen stets als Gebilde genau gleicher Ionisations- und Anregungsverhältnisse auftreten, ist bis heute noch nicht beantwortet. Nach den bisher vorliegenden Spektralaufnahmen zu urteilen, treten auffallende Schwankungen in der Zusammensetzung der Spektren, soweit es sich um die Emission des Wasserstoffs und der Metalle handelt, nicht auf <sup>8)</sup>. Man kann deshalb vermuten, daß die Existenz einer Protuberanz an die Einhaltung eines wohldefinierten Ionisationsgrades des Wasserstoffs gebunden ist. Die Klärung dieses Punktes wäre in bezug auf die Dynamik der Protuberanzen von großer Wichtigkeit.

Falls wir berechtigt sind anzunehmen, daß die hier herangezogene Aufnahme ganz allgemein typisch für die Protuberanzen ist, so kommt eine Dichte von  $n_e$  kleiner als  $10^{10,5}$  sicher nicht in Frage, dagegen mag sehr wohl der Wert  $10^{11}$  erreicht oder gar etwas überschritten werden.

### Die Ionisation des Wasserstoffs in den Protuberanzen

Wegen des Erscheinens der He- und He<sup>+</sup>-Linien wird gewöhnlich der Wasserstoff in den Protuberanzen als extrem ionisiert betrachtet. Dieses Argument kann jedoch nicht als überzeugend betrachtet werden und steht auch im Widerspruch zu dem Vorhandensein kräftiger Linien der einfach ionisierten Metalle, deren Ionisationspotentiale zum Teil noch etwas unter dem Ionisationspotential des Wasserstoffs liegen. Da wegen der offensichtlichen Abweichungen von einem thermischen Gleichgewicht weder die Stärke der Balmer-Linien noch die Intensität des Balmer-Kontinuums einen Rückschluß auf die Dichte der neutralen H-Atome im Grundzustand zulassen, so bleibt zur Bestimmung dieser Größe nur der folgende, indirekte Weg über die Dichte der einfach ionisierten Metalle mit ähnlichem

<sup>5)</sup> Z. Astrophysik 25, 109 (1948); Mitt. Hamburger Sternwarte 21, Nr. 202.

<sup>6)</sup> M. N. 88, 536 (1928).

<sup>7)</sup> Vgl. beispielsweise die vorstehend zitierte Arbeit.

<sup>8)</sup> Um nur zwei leicht feststellbare Merkmale zu nennen: das Balmer- u. Paschenkontinuum sowie die Sr<sup>+</sup>-Linien  $\lambda 4078$  und  $\lambda 4216$  zeigen stets einen deutlichen aber mäßigen Kontrast zu dem unterliegenden Streukontinuum.

Ionisationspotential unter Benutzung von deren bekannten Häufigkeitsverhältnissen im Vergleich zu Wasserstoff übrig<sup>9)</sup>. Die Konzentration eines Metallatoms vermögen wir mit relativ großer Sicherheit zu bestimmen, falls wir uns auf die Emission einer Resonanzlinie mit großem  $f$ -Wert stützen können, und weiterhin die Linie eine nicht zu große Intensität besitzt, so daß Reabsorptionseffekte nicht ins Spiel treten. Für Resonanzlinien geschieht die Anregung zur Emission durch Streuung<sup>10)</sup>. Ist die optische Dicke  $\tau < 1$  durch die ganze Protuberanz, so ist der Streukoeffizient  $\sigma$ , bekanntlich durch den Ausdruck

$$\sigma = \int k, d\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c} f \quad (6)$$

gegeben. Es bezeichnet  $k$ , den atomaren Absorptionskoeffizienten für die Frequenz  $\nu$ ,  $e$  die Ladung des Elektrons,  $m_e$  dessen Masse,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $f$  die Oszillatorenstärke der Linie. Die Linie liege in einem Bereiche, für welchen das vorhandene Kontinuum allein von der Streuung des Photosphärenlichtes an den freien Elektronen herrührt, und dieses habe die Intensität  $I_e$  pro Frequenzeinheit. Es sei  $E$ , die Gesamtintensität der ins Auge gefaßten Linie und

$$\alpha = \frac{E_\nu}{I_e d\nu}, \quad (7)$$

wenn  $d\nu$  gleich ist der im Spektrum beobachteten Linienbreite. Setzen wir die Protuberanz als in allen Teilen von gleicher Konstitution voraus, so wird

$$\alpha = \frac{n_a \sigma_\nu J(r) \varepsilon}{n_e \sigma_e J(r) d\nu} \quad (8)$$

oder

$$n_a = \alpha \frac{n_e \sigma_e d\nu}{\sigma_\nu \varepsilon}. \quad (9)$$

$n_a$  bezeichnet die Dichte der streuenden Atome,  $n_e$  die Dichte der Elektronen und  $\varepsilon$  die Restintensität des Photosphärenlichtes innerhalb der Linie.  $J(r)$  ist die Gesamtintensität der Photosphärenstrahlung in der unmittelbaren Nachbarschaft der Absorptionslinie am Orte der Protuberanz. Ist  $\zeta$  das Häufigkeitsverhältnis von Wasserstoff zu dem betrachteten Element, welches in dem in Frage stehenden Ionisationszustand angenähert dasselbe Ionisationspotential haben soll wie Wasserstoff, so wird die Dichte des neutralen Wasserstoffs

$$n_H = \zeta n_a. \quad (10)$$

Von den in den Protuberanzen erscheinenden Metallen mit Ionisationspotentialen in der Höhe des Potentials des Wasserstoffs wird die Bedingung einer geringen optischen Dicke am besten von  $\text{Sr}^+$  erfüllt, welches eine Folge der sehr geringen kosmischen Häufigkeit dieses Elementes ist. Die Resonanzlinien des  $\text{Sr}^+$  liegen gleichzeitig in einem Wellenlängenbereiche, wo das vorhandene Streukontinuum allein von der Elektronenstreuung herrührt. Ein Nachteil bei dieser

<sup>9)</sup> Es wird also vorausgesetzt, daß die Ionisation des Wasserstoffs dieselbe ist wie die zweifache Ionisation derjenigen Metalle, deren zweites Ionisationspotential ungefähr in der Höhe von 13,4 eV liegt. Trotz der Abweichungen von einem Gleichgewichtszustand kann dies erwartet werden, da evtl. primär durch Strahlungsabsorption entstehende Unterschiede durch die sehr wirksamen Prozesse der gegenseitigen Umionisierung ausgeglichen werden.

<sup>10)</sup> Vgl. dazu die Ausführungen in Z. Astrophys. Bd. 25, 109 (1948); Mitt. Hamburger Sternwarte 21, Nr. 202.

Linie besteht allerdings darin, daß das Ionisationspotential des  $\text{Sr}^+$  mit 10,28 Volt immerhin um 2,5 Volt niedriger liegt als für Wasserstoff. Was die Koinzidenz der Ionisationspotentiale anbetrifft, so wäre die Wahl der Ionen  $\text{Ca}^+$  (11,82 Volt),  $\text{Sc}^+$  (12,8) und  $\text{Ti}^+$  (13,5) vorzuziehen. Bei  $\text{Ca}^+$  sind jedoch die Linien zu intensiv, so daß die Bedingung der geringen optischen Dicke nicht mehr erfüllt ist, für  $\text{Sc}^+$  und  $\text{Ti}^+$  fehlt die notwendige Kenntnis der Oszillatorenstärken der Linien. Gegenwärtig scheint die vorgenommene Auswahl des  $\text{Sr}^+$  den größten Vorteil zu bieten, die aller Wahrscheinlichkeit nach uns auf jeden Fall die richtige Größenordnung liefern wird. Allerdings kommt noch dadurch eine zusätzliche Unsicherheit in unser späteres Resultat, daß wir in bezug auf den oben definierten Faktor  $\alpha$  mangels ausgeführter photometrischer Messungen wiederum auf eine einfache Abschätzung an Hand der in der Literatur publizierten Reproduktionen angewiesen sind. Dieser Mangel ließe sich von seiten der Besitzer von Originalaufnahmen natürlich leicht beheben. Nach den vorzüglichen Reproduktionen von Davidson, Minnaert, Ornstein und Stratton<sup>11)</sup> zeigt die  $\text{Sr}^+$  Linie  $\lambda$  4078 bei einer Breite von etwa 1 ÅE noch einen deutlichen aber doch mäßigen Kontrast zu dem unterliegenden Streukontinuum, wonach der Wert von  $\alpha$  mit ziemlicher Sicherheit innerhalb der Grenzen von 3—10 zu liegen scheint.

Wir entscheiden uns für die weiteren Rechnungen für den Wert 5<sup>12)</sup>. Nach Gleichung (9) wird dann mit  $n_e = 10^{10,8}$ ,  $\sigma_e = 0,66 \cdot 10^{-24}$ ,  $d\bar{\nu} = 10^{11,28}$ ,  $\varepsilon = 0,3$  und  $f = 2/3$

$$n_{\text{Sr}^+} = 10^{6,39} \text{ cm}^{-3}. \quad (11)$$

Das Häufigkeitsverhältnis von H : Sr legen wir in der Weise fest, indem wir zunächst aus der Unsöld'schen Häufigkeitstabelle für  $\tau$  Scorpi<sup>13)</sup> einen Wert von Wasserstoff zu einem der häufigeren Metalle — etwa Mg — entnehmen und dann den Anschluß von Mg an Sr mit den Werten, die von Russell und Menzel für die Sonnenatmosphäre bestimmt wurden, vollziehen<sup>14)</sup>. Es ergibt sich dabei ein Wert  $\zeta = 10^{9,7}$ , womit

$$n_{\text{H}} = 10^{9,1} \text{ cm}^{-3} \quad (12)$$

wird. Die Unsicherheit, die durch die mögliche Ungenauigkeit von  $\zeta$  bedingt ist, wird jedenfalls die Größenordnung des Resultats nicht berühren. Das sich so schließlich ergebende Verhältnis

$$\frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{H}}} = 10^{1,4} \quad (13)$$

ist vermutlich wegen der geringeren Ionisationsenergie des  $\text{Sr}^+$  eher zu klein als zu groß aufzufassen. Wir werden wahrscheinlich nicht weit fehlgehen, wenn wir einen zwischen  $10^0$  bis  $10^{+1}$  liegenden Wert für das Verhältnis von ionisierten zu neutralen Wasserstoffatomen als für die Protuberanzen charakteristisch annehmen<sup>15)</sup>.

<sup>11)</sup> Monthly Not. 88, 536 (1928).

<sup>12)</sup> Die in dieser Abschätzung liegende Unsicherheit ist gegenwärtig, wo die Protuberanzen mangels genügend verfeinerter Beobachtung stets noch als Gebilde mit gleichen Ionisations- und Anregungsverhältnissen angesehen werden, nicht von weit tragender Bedeutung. Der wahre Wert von  $\alpha$  unterliegt von Objekt zu Objekt wie auch von Ort zu Ort innerhalb einer Protuberanz möglicherweise kleinen Schwankungen.

<sup>13)</sup> Z. Astrophysik 21, 22 (1941).

<sup>14)</sup> Ap. J. 70, 11 (1929); Publ. Lick Obs. 17, 1 (1931).

<sup>15)</sup> Um den Ionisationsgrad des H genauer zu bestimmen, als es hier möglich ist, wird es bei zukünftigen Versuchen ratsam sein, mehrere der Elemente heranzuziehen, deren zweite Ionisationspotentiale sich um 13,5 Volt gruppieren.



## Die Anregungstemperatur der Balmerterme

Die  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ -Spektroheliogramme zeigen bei Einstellung des Spaltes auf das Zentrum der Linien die Protuberanzen bei deren Lage auf der Sonnenscheibe als dunkle Filamente. Nach Woolley und Newton<sup>14)</sup> ergibt sich aus der Linienkontur von  $H_\alpha$  in den Filamenten eine optische Dicke  $\tau = 4$  bis 5 für das Zentrum dieser Linie. Bezogen auf die Intensität der ungestörten Photosphärenstrahlung in dem der Absorptionslinie unmittelbar benachbarten Bereich beträgt die Zentralintensität von  $H_\alpha$  in den Filamenten 0,02 gegenüber 0,16 in den von Filamenten freien, normalen Bereichen auf der Scheibe<sup>15)</sup>. Bei einer homogenen leuchtenden Schicht der optischen Dicke  $\tau$  ist die Emissionsintensität

$$I_\tau = I(1 - e^{-\tau}), \quad (14)$$

wenn  $I$  den Grenzwert für  $\tau > 1$  bezeichnet. Angewandt auf die Zentralintensität von  $H_\alpha$  entspricht bei genügender optischer Dicke die Intensität  $I$  der Stärke der Hohlraumstrahlung bei einer Temperatur, die identisch ist mit der vorliegenden Anregungstemperatur, die sich aus der relativen Besetzung der 2- und 3-quantigen Wasserstoffterme berechnet. Die Intensität  $I_\tau$  der Photosphärenstrahlung außerhalb  $H_\alpha$  entspricht bekanntlich einer Temperatur von rund 5700° absolut. Daraus errechnen sich für die Zentralintensität der ungestörten Photosphäre ( $I_\tau = 0,16 I_\tau$ ) eine äquivalente Temperatur von 3800° und für die Zentralintensität von  $H_\alpha$  in den Filamenten ( $I_F = 0,02 I_\tau$ ) die äquivalente Temperatur 2750°. Letztere ist also identisch mit der Anregungstemperatur der  $H_\alpha$ -Linie in den Protuberanzen.

Es ist durchaus möglich, daß die relativen Besetzungszahlen der Quantenzustände  $n > 3$  nicht gleichfalls diesem Temperaturwert entsprechen. Aus der Tatsache, daß die Filamente, soweit Beobachtungen vorliegen ( $H_\alpha$  bis  $H_\delta$ ), auch in den höheren Balmer-Linien noch sichtbar sind, folgt zumindest, daß die Anregungstemperaturen der entsprechenden Terme die Photosphärentemperatur nicht überschreiten. Wie Woolley und Newton<sup>16)</sup> feststellten, ergibt sich für die Zentralintensität von  $H_\alpha$  bei der Beobachtung der Protuberanzen neben der Sonnenscheibe ein etwa sechsfach höherer Wert (0,12 gegen 0,02) als im Zentrum der Sonnenscheibe. Dieser Befund erklärt sich — wir beschränken uns auf eine nur qualitative Erläuterung — ohne weiteres wie folgt. Im Gegensatz zur Beobachtung auf der Scheibe sind bei seitlicher Lage der Protuberanz die zur Beobachtung kommenden Teile der Protuberanz einer seitlichen Bestrahlung durch ungeschwächtes Photosphärenlicht ausgesetzt. Die Folge dieser Bestrahlung ist eine zusätzliche Anregung der Balmerterme  $n > 2$  von dem Term  $n = 2$  aus. Da die anregende Photosphärenstrahlung einer Temperatur von 3800° entspricht (Zentralintensität 0,16), so ist zu erwarten, daß sich die Anregungstemperatur erhöht und zwar auf einen Wert, der zwischen 2750° ( $I_F = 0,02$ ) und 3800° ( $I_Z = 0,16$ ) liegt<sup>17)</sup>.

<sup>14)</sup> Monthly Not. 97, 531 (1937); siehe auch M. Waldmeier, Z. Astrophysik 14, 91 (1937).

<sup>15)</sup> Waldmeier unterscheidet die Intensitätsstufen  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  für die  $H_\alpha$  Zentralintensität und gibt für  $d_3$  den Wert 0,05 an. Da die Filamente hohe und langgestreckte Gebilde von vergleichsweise geringer Dicke sind, so hängt die beobachtete optische Dicke natürlich von deren Neigung gegen die Blickrichtung ab.

<sup>16)</sup> loc. cit.

<sup>17)</sup> Vgl. dazu die Ausführungen in der genannten vorausgehenden Arbeit loc. cit.



Die Abweichungen von einem Temperaturgleichgewicht und die Intensität des Ly $_{\alpha}$ -Strahlungsfeldes

In der nebenstehenden Tabelle sind die mit Hilfe der Saha- und Boltzmann-Formel berechneten Besetzungszahlen der drei ersten Quantenzustände des Wasserstoffs bei konstant gehaltener Dichte  $n_i = 10^{10,5}$  der ionisierten Atome für eine Reihe von Temperaturen aufgeführt. Wir entnehmen derselben, daß die oben ermittelte Konzentration der neutralen H-Atome im Grundzustand dieselbe ist, wie im Falle des thermischen Gleichgewichts bei einer Temperatur zwischen 6000° und 7000°.

$T \rightarrow$	2750°	3000°	4000°	5000°	6000°	7000°	reines Einfangspektrum für $n_i = n_e = 10^{10,5} \cdot T_e = 5000^\circ$
lg $n_1$	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
lg $n_2$	3,1	3,6	2,9	2,4	2,0	1,6	+0,03
lg $n_3$	7,1	6,4	4,9	3,9	3,3	2,6	-0,42
lg $n_4$	25,0	22,9	17,1	12,6	11,2	9,4	

Die Beobachtungen über die Zentralintensität von  $H_{\alpha}$  in den Filamenten gestattete uns oben die Feststellung, daß die relative Besetzung der zwei- und dreiquantigen Zustände einer Temperatur von nur 2750° analog ist. Über die absoluten Werte von  $n_2$  und  $n_3$  fehlt uns zunächst noch soweit jede Kenntnis.

Auf Grund der erstmalig von Cillié<sup>20)</sup> abgeleiteten Formel für die Anregung der Balmer-Terme bei einem reinen Einfangvorgang läßt sich nun sofort schließen, daß die Einfangprozesse an der Gesamtanregung des zweiten und dritten Quantenzustandes nur unwesentlich beteiligt sein können. Die Cilliésche Formel ergibt nach Baker und Menzel<sup>21)</sup> für die stationären Besetzungszahlen  $n$  der Balmer-Terme den Ausdruck

$$n_n = b_n n_H \cdot n_e \frac{h^3 n^2}{(2\pi k T_e)^{3/2}} e^{x_n/kT_e} \quad (15)$$

$n_n$  bezeichnet die Anregungsenergie des  $n$ ten Quantenzustandes gerechnet gegen die Ionisationsgrenze, die  $b_n$  sind von der Temperatur  $T_e$  der Elektronen und der Quantenzahl  $n$  abhängige Koeffizienten, deren Werte für eine Anzahl von Temperaturen von Baker und Menzel berechnet und tabuliert worden sind. Die Formeln gelten für  $n \geq 2$ .

In der letzten Spalte der Tabelle sind die nach dem Ausdruck (15) berechneten Werte von  $n_2$  und  $n_3$  aufgeführt. Eine reine Rekombinationsanregung ergibt also eine relative Besetzung  $n_3/n_2 = 10^{0,45}$  während die Beobachtung ( $T = 2750$ ) dagegen  $n_3/n_2 = 10^{-4}$  verlangt. Auf jede Rekombination in den zweiten Quantenzustand müssen also zumindest  $10^{4,45}$  Anregungen kommen, die unmittelbar vom Grundzustand  $n = 1$  nach  $n = 2$  führen. Erfährt der Zustand  $n = 2$  ebenfalls noch Anregungen von  $n = 1$  aus, die in der Anzahl größer sind als die Zahl der Rekombinationen nach demselben Zustand, so ist die wirkliche Anzahl der Übergänge  $n = 1$  nach  $n = 2$  noch um den entsprechenden Faktor höher. Letzteren können wir nun ebenfalls angenähert auf Grund der Beobachtungstatsache bestimmen, daß auch in den ultraroten Paschen-Linien  $n_3 \rightarrow n_2$  und  $n_2 \rightarrow n_1$  die Protuberanzen noch ebenfalls als dunkle Filamente erscheinen. Deren Anregungs-

<sup>20)</sup> Monthly Not. 92, 820 (1932).

<sup>21)</sup> Ap. J. 88, 52 (1938).

temperaturen können somit nicht über der Photosphärentemperatur von  $5700^\circ$  liegen. In der Tabelle sind in der 2. Spalte die nach (15) berechneten relativen Besetzungszahlen ( $\lg n_2 = 0$  gesetzt) der ersten sieben Balmer-Terme aufgeführt. Die 3. Spalte gibt mit  $-0,39$  den Wert von  $\lg n_2/n_1$  für  $T' = 5700^\circ$ . Nach den gleichen Überlegungen wie oben folgt aus dem Vergleich dieses Wertes mit dem entsprechenden aus der 2. Spalte, daß auf jede Rekombination (nach  $n = 3$ )  $10^{1,2}$  oder mehr Anregungen von  $n = 1$  aus entfallen. Somit wird die Anzahl der Anregungen von  $n_1 \rightarrow n_2$  gleich bzw. größer  $10^{0,42}$ .

Die Gesamtzahl der Rekombinationseingänge pro  $\text{cm}^3$  in  $n = 2$  ergibt sich aus der stationären Besetzungszahl (siehe Tabelle)  $10^{-0,42}$  durch Multiplikation mit der Übergangswahrscheinlichkeit  $10^{0,8}$ , ist also rund gleich  $10^{0,4}$ . Die Anzahl der Fluoreszenzanregungen durch das „Strahlungsfeld“ der Strahlungsdichte  $\varrho_\nu$  ist gleich  $n_H B_{1 \rightarrow 2} \varrho_\nu = 10^{1,4}$ . Benutzt man zur Darstellung von  $\varrho_\nu$  die Plancksche Formel, so ergeben sich für die Ionisationsgrade  $10^0$  und  $10^1$  die äquivalenten Strahlungstemperaturen  $^{22)}$

$n$	$\lg n_n/n_2$	
2	0,00	] $-0,39$
3	0,45	
4	0,79	
5	1,04	
6	1,26	
7	1,44	

$$T' \cong 10\,400^\circ \text{ für } \frac{n_{H^+}}{n_H} = 10^0$$

$$\cong 13\,000^\circ \text{ für } \frac{n_{H^+}}{n_H} = 10^1.$$

Die Anwendung der Cillié-Baker-Menzelschen Formel bei unseren Überlegungen bedarf noch einer Rechtfertigung. Baker und Menzel geben zwar an, daß diese für alle Quantenstufen  $n \geq 2$  Gültigkeit hat, doch kann dieses wegen der Metastabilität des  $S$ -Termes für  $n = 2$  nicht allgemein zutreffend sein. Im vorliegenden Falle ist diese Metastabilität jedoch infolge der Dichte der freien Elektronen von  $10^{10,5}$  bereits vollständig aufgehoben $^{23)}$ . Man könnte übrigens, wie ohne Schwierigkeit einzusehen ist, auch ohne diese Kenntnis allein aus der vorliegenden Anregung des zweiquantigen Zustandes den Schluß ziehen, daß die Metastabilität des  $S$ -Termes nicht mehr wirksam ist.

### Bemerkungen zum Mechanismus der Dynamik der Protuberanzen

Soll Protuberanzenmaterie durch den Lichtdruck auf Wasserstoff getragen werden, so muß allein durch den radial nach außen gerichteten Netto-Strahlungsstrom eine solche Zahl  $z$  von Absorptionsprozessen pro Atom erfolgen, die der Bedingung

$$\frac{z h \nu}{c \left( \frac{n_{H^+}}{n_H} + 1 \right) m_H} = g \quad (16)$$

unterliegt.  $g = 2,74 \cdot 10^4 \text{ cm sec}^{-2}$  bezeichne die Schwerebeschleunigung an der Sonnenoberfläche,  $\nu$  die absorbierte Frequenz und  $m_H$  die Masse des Wasserstoffatoms. Der Faktor  $(n_{H^+}/n_H + 1)$  ist dadurch bedingt, daß der auf  $n_H$ -Atome übertragene Impuls sich auf  $n_H + n_{H^+}$  Partikel verteilt. Nach den vorangegangenen Ausführungen kennen wir innerhalb gewisser Grenzen die Stärke der Anregung im Lyman-Kontinuum und in der Lyman- $\alpha$ -Linie. Die diesen entsprechenden Anregungszahlen  $Z_c$  und  $Z_\alpha$  pro Atom sind selbstverständlich nicht identisch mit

$^{22)}$  Wir setzen selbstverständlich nicht voraus, daß die anregende Strahlung in der Umgebung von Ly  $\alpha$  eine Temperaturverteilung hat.

$^{23)}$  Bethe, Handb. Physik 24, I; Breit, Ap. J. 91, 215 (1940).

$z_c$  und  $z_x$  nach Gleichung (16). Es gilt stets  $Z_c > z_c$  und  $Z_x > z_x$ . Wir können deshalb nur prüfen, ob die Werte von  $Z_c$  und  $Z_x$  diese letzten Bedingungen erfüllen.

Mit  $\frac{h\nu_c}{cm_H} = 4,3 \cdot 10^3 \text{ cm sec}^{-1}$  und  $\frac{h\nu_x}{cm_H} = 3,3 \cdot 10^3 \text{ cm sec}^{-1}$

wird nach (16)  $z_c = \left(\frac{n_{H^+}}{n_H} + 1\right) 64$ ;  $z_x = \left(\frac{n_{H^+}}{n_H} + 1\right) 84$ . (17)

Die Gesamtzahl der Rekombinationen berechnet sich nach Cillié<sup>24)</sup> zu

$$Z_R = 1,72 \cdot 10^{-12} n_{H^+} n_e \quad (18)$$

und damit wird

$$Z_c = 1,72 \cdot 10^{-12} \frac{n_{H^+}}{n_H} n_e. \quad (19)$$

Wir erhalten

$$Z_c = \begin{cases} 10^{-1,30} & n_e = 10^{10,5} \\ 10^{-3,76} & n_e = 10^{11,0} \end{cases} \text{ für } \frac{n_{H^+}}{n_H} = 1 \quad (20)$$

$$Z_c = \begin{cases} 10^{-3,26} & n_e = 10^{10,5} \\ 10^{-0,24} & n_e = 10^{11,0} \end{cases} \text{ für } \frac{n_{H^+}}{n_H} = 10^1. \quad (21)$$

Da im ersten Fall nach Gleichung (17)  $z_c = 10^{1,81}$  und im zweiten  $z_c = 10^{1,81}$  wird, so ist also die zu verlangende Bedingung  $Z > z$  bei weitem nicht erfüllt. Halten wir selbst im Auge, daß die gewählten Grenzen für die Dichte der Elektronen und den Dissoziationsgrad noch ein wenig unsicher sind, so erscheint trotzdem dieser Prozeß für das Tragen und die Beschleunigung der Protuberanzen ziemlich unwahrscheinlich. Ganz anders verhält es sich jedoch mit der Lyman  $\alpha$ -Anregung, deren Häufigkeit ja nach den obigen Überlegungen um einen Faktor  $10^{1,65}$  höher liegt. Wir haben für diesen Prozeß, wenn noch berücksichtigt wird, daß nur  $1/3$  aller Rekombination direkt oder indirekt in den Zustand  $n = 3$  führen,

$$Z_x = \begin{cases} 10^{3,91} & n_e = 10^{10,5} \\ 10^{4,41} & n_e = 10^{11,0} \end{cases} \text{ für } \frac{n_{H^+}}{n_H} = 1 \quad (22)$$

$$Z_x = \begin{cases} 10^{4,91} & n_e = 10^{10,5} \\ 10^{4,93} & n_e = 10^{11,0} \end{cases} \text{ für } \frac{n_{H^+}}{n_H} = 10^1. \quad (23)$$

Nach Gleichung (17) muß  $z_x = 10^{2,23}$  und  $10^{1,97}$  sein, so daß also  $Z_x > z_x$ . Mit  $10^{1,65}$  war, wie sich oben zeigte, nur eine untere Grenze für das Verhältnis der Rekombinationen zu den Fluoreszenzanregungen gewonnen worden. Dieser Zahlenwert kann sich möglicherweise noch ein wenig erhöhen.

Die Ly  $\alpha$ -Hypothese verdient danach also jedenfalls besondere Aufmerksamkeit. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die eingangs schon erwähnten Beobachtungen hingewiesen, wonach die bisher vorliegenden Spektren vermuten lassen, daß in den Protuberanzen stets ein bestimmter bzw. in engen Grenzen liegender Ionisationsgrad eingehalten wird.

### Ausscheidung der Stoßanregung

Es bedarf noch der Begründung, daß wir berechtigt sind, bei der Auffüllung der Balmer-Terme die Stoßanregung ganz unberücksichtigt zu lassen. Wir benutzen zur Darstellung der Gesamtzahl  $Z_R$  der Rekombinationen in den Zustand  $n = 2$  und der Gesamtzahl  $Z_S$  der Stoßanregungen dieses Termes die Ausdrücke (Stoßformeln):

$$Z_R = \bar{\sigma}_R \left( \frac{2\pi k T_e}{m_e} \right)^{1/2} n_{H^+} n_e \quad (24)$$

$$Z_S = \bar{\sigma}_S \left( \frac{2\pi k T_e}{m_e} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{E_2}{k T_e} \right) e^{-E_2/k T_e} n_H n_e. \quad (25)$$

<sup>24)</sup> Monthly Not. 92, 822 (1932).

Der mittlere Rekombinationsquerschnitt  $\bar{\sigma}_R$  ergibt sich für  $T_e = 5000^\circ$  nach der Collie'schen Formel zu rund  $10^{-20,5} \text{ cm}^2$ , der mittlere Anregungsquerschnitt ist, nach den vorliegenden experimentellen Daten über die Anregung durch Elektronen in der Höhe von  $10^{-17}$  bis  $10^{-18} \text{ cm}^2$  zu suchen, wobei der kleinere Wert der wahrscheinlichere ist. Wählen wir  $\bar{\sigma}_S = 10^{-18,5}$ , so wird nach (24) und (25)

$$\frac{Z_S}{Z_R} = 10^{-5,5} \frac{n_H}{n_{H^+}}. \quad (26)$$

Würden wir für  $T_e$  selbst den nicht mehr in Frage kommenden Wert von  $10^4$  wählen, so ergäbe sich  $Z_S/Z_R$  zu  $10^{-0,5} n_H/n_{H^+}$ . Für die starke Auffüllung des Terms  $n = 2$  kommt also eine Stoßanregung auf keinen Fall in Betracht.

### Schlußbemerkungen

Gegenüber früheren Arbeiten von anderer Seite ist bei den hier wiedergegebenen Überlegungen die Verwendung der Saha- und Boltzmann-Formeln sowie auch die Heranziehung von Daten über die Besetzung der Linienterme aus Intensitätsmessungen von Linien absichtlich vermieden worden. Rückschlüsse aus den Linienstärken auf die Besetzungszahlen können nach Ansicht des Verfassers aus Gründen der noch unbestimmbaren räumlichen Erfüllung durch die Materie innerhalb des „Rohvolumens“ einer Protuberanz sowie auch wegen der meist nur unsicher erfassbaren Reabsorptionseffekte keine besondere Zuverlässigkeit beanspruchen. Die Berechtigung der Verwerfung der Gleichgewichtsformeln ergibt sich nach den gemachten Ausführungen von selbst. Der erste Schritt einer wirklich quantitativen Theorie der Protuberanzen und verwandter Atmosphären wird immer darin bestehen müssen, Klarheit über die bei den verschiedenen Linien oder Liniengruppen vorherrschenden Anregungsmechanismen zu gewinnen. Die dadurch bedingte Komplikation wird sich nicht umgehen lassen.

Die Tatsache, daß alle bisher spektroheliographisch beobachteten Linien die Protuberanzen als dunkle Filamente erscheinen lassen, zeigt, daß trotz der Überionisation — ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen in den Eruptionen — keine eigentliche „Überanregung“ im Sinne einer erhöhten Anregungstemperatur der Linienterme vorliegt. Bei den Balmer-Linien erklärt sich dies, wie oben gezeigt wurde, aus einer besonders intensiven Anregung des zweiquantigen Termes durch  $\text{Ly } \alpha$ -Strahlung. Für die auf langlebigen Termen (Grundterme, metastabile Terme) sich aufbauenden Übergänge werden die niedrigen Anregungstemperaturen auf Grund der Tatsache verständlich, daß bei diesen die Fluoreszenzanregung durch das Photosphärenkontinuum vorherrschend ist und diese die relativen Besetzungszahlen bestimmt<sup>25)</sup>. In den übrigen Fällen bleiben die Verhältnisse noch zu klären. Ein vergleichendes Studium der Verhältnisse für Protuberanzen und Eruptionen, die sich, nach den Gesamtspektren beurteilt, in der Höhe der Ionisation durchaus nicht unterscheiden, wird zweifellos sehr lehrreich sein.

<sup>25)</sup> Für die Linien auf metastabilen Niveaus gilt dies allerdings nicht ganz allgemein. Beispielsweise kann bei dem  $2S$ -Heliumterm (Singulettssystem) die Fluoreszenzanregung wegen der Kombination der  $P$ -Terme mit dem Grundterm nicht zur Auswirkung kommen.

Hamburg-Bergedorf, Sternwarte.

(Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1948.)

## **The Formation of Ozone in a Positive Column at Low Pressure**

*By P. J. Deegan and K. G. Emeleus*

Passage of an electric current through a gas may cause chemical reactions to take place at a rate greatly in excess of the rate in the same gas when it is not electrified, even when the current does not cause a marked rise in temperature. The chemical reaction, like the light emission, is a secondary consequence of the transport of electricity, and is due primarily to atoms and molecules becoming raised to excited, or possibly in some cases ionized states. Advances which have been made in the past twenty five years in two directions now make it possible to go a considerable way towards predicting the rate at which a reaction will occur, from the conductivity and composition of the gas; electrically, Langmuir's method for using probes has given information about the numbers of electrons and ions present in the discharge, and about the energy distribution of the electrons, and on the atomic side information has become available about the energy levels and transition probabilities of the atoms and molecules involved, from spectroscopic data, single collision experiments, and from quantum theory. A formal theory of the chemical reactions, based on these considerations, has been given by R. W. Lunt and one of us<sup>1</sup>), and has since been developed by Lunt. In this note, dedicated to the memory of Planck, we examine an application of these principles to the old problem of the electrochemical formation of ozone from oxygen. Attention will be confined to low pressure discharges, as only for these is there direct knowledge of electrical conditions. Actually Lunt, in an independent investigation, has shown that the same general considerations probably apply to higher pressure discharges in conventional ozonizers. The only low-pressure experiments suitable for discussion which are known to us are those of Brewer and Westhaver<sup>2</sup>). In these, a direct current glow discharge was passed through oxygen in a cylindrical tube immersed in liquid air, and attached to a large uncooled flask of the gas. Under these conditions, ozone produced in the positive column froze out on the cylindrical wall, and the rate at which it was formed was determined from the rate of diminution of pressure. Once a molecule of ozone is formed, there is a considerable chance that it will reach the wall<sup>3</sup>), and it will be assumed that no destruction of ozone by electron collision or otherwise occurs. Brewer and Westhaver performed other experiments<sup>3</sup>) which showed that the formation of ozone by the radiation in the discharge took place at a much slower rate and could be neglected.

It is known from investigations of the photochemical formation of ozone<sup>4</sup>) that only light with wave-length less than about 2400 Å is active. The processes

<sup>1</sup>) K. G. Emeleus and R. W. Lunt, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1504 (1936).

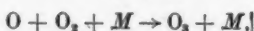
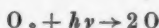
<sup>2</sup>) Brewer and Westhaver, *J. phys. Chem.* **34**, 1280 (1930).

<sup>3</sup>) K. G. Emeleus and J. W. Beck, *Proc. Roy. Irish Acad.* **46**, 94 (1940).

<sup>4</sup>) Leighton, „Photochimie“ II (Paris 1938).



believed to occur are



$M$  representing a third body, and dissociation proceeding through the intermediate formation of an excited  $\text{O}_2$  molecule. The maximum photochemical yield is 2 molecules of ozone per quantum absorbed. Inspection of the term scheme for  $\text{O}_2^*$  and consideration of the possible molecular combinations of the ground state and low excited states of atomic oxygen show that on the Franck-Condon principle the excited states primarily produced from the  $^1\Sigma_g^-$  ground state will be  $^3\Sigma_u^+$  with an excitation potential under these conditions of about 6 volts, and a considerable number of higher excited states at about 7 volts and above. Since an electron has small mass compared with an oxygen atom, the Franck-Condon principle will be again nearly true for electron excitation of oxygen. It will be assumed, therefore, that the formation of ozone in discharge tubes is due to the same processes as in the photochemical reaction with the electron replacing the light quantum as an excitation agent. The principal difference, apart from absolute differences in cross-section, will probably be that excitation will take place over rather more extended ranges of energy above the least excitation energies for electrons than for quanta, since the electrons do not disappear in the process. It will thus be a reasonable approximation for electron excitation to treat only the  $^3\Sigma_u^+$  state as discrete, and to regard all higher excited levels as forming effectively a continuum. It might even be adequate for the present purpose to treat the  $^3\Sigma_u^+$  state as part of the equivalent continuum, although this has not been done.

The absolute cross-sections for these processes are not known from direct experiment and must be estimated. Actually it will appear that their values are not critical. In any case, they could not be derived from ordinary excitation experiments, as the states which are mainly involved are only those which are repulsive at all internuclear distances, or which become excited above the dissociation asymptote, if they have a potential minimum. Altogether they are likely nevertheless to have cross-sections ( $Q$ ) for formation from the ground state which are a fairly large fraction of the gaseous cross-section. The simple assumption will be made that  $Q$  has zero value for electron energies between 0 and 6 volts, a constant value from 6 to 6.2 volts, zero value from 6.2 to 7.0 volts, and the same constant value as before above 7.0 volts. This choice of cross-sections permits of ready evaluation of the excitation integrals. The absence of a higher voltage above which the cross-section becomes negligibly small is of no significance, as the number of correspondingly energetic electrons is negligible under the conditions of discharge considered.

If  $n$  is the total number of electrons per cc. of the discharge,  $f(V) dV$  the fraction of the electrons with energies between  $V$  and  $V + dV$  e-volts, and  $N$  the number of  $\text{O}_2$  molecules per cc., the rate of formation of ozone per cc. per second will be

$$R = 2 f n N \int (V) Q dV \quad (1)$$

<sup>a</sup> Mulliken, Rev mod. Physics, 4, 51 (1932).



molecules, where  $v$  is the speed of an electron with  $e$ -volts energy. The factor 2 is introduced from analogy with the photochemical quantum yield. The integration is over the whole range of energies for the electrons present.

Before (1) can be evaluated, it is necessary to know the form of  $f(V)$ . In a discharge plasma, this is frequently Maxwellian. With this assumption, if the mean electron energy is  $W$   $e$ -volts, since  $Q$  is assumed constant, (1) becomes on integrating,

$$\left. \begin{aligned} R &= 1.1 \cdot 10^9 n N Q (I_1 + I_2) \\ I &= W^{\frac{1}{2}} e^{-3V_1/2W} \left( \frac{3V_1}{2W} + 1 \right) \\ I_1 &= I \Big|_{V_1=6.0}^{V_1=6.2}, \quad I_2 = I \Big|_{V_1=7.0}^{V_1=\infty} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$I_1$  arises from excitation to the  $^3\Sigma_u^+$  state,  $I_2$  from excitation to higher states. The main control of  $R$  occurs through the exponential factors, particularly when  $W$  is much less than the least effective excitation potential, 6 volts.

In the experiments of Brewer and Westhaver, suppose  $P$  is the volume of the positive column,  $B$  the ballast volume, and  $dp/dt$  the rate of decrease of pressure, taken to be due to the formation and freezing out of ozone. Since 3 molecules of  $O_2$  produce 2 molecules of ozone, the number of ozone molecules formed per second per cc. of the positive column is, approximately,

$$S = \frac{2}{3} \frac{B}{P k T} \frac{dp}{dt}, \quad (3)$$

where  $k$  is Boltzmann's constant.  $T$  is taken as the temperature of the ballast volume, since  $B$  is much greater than  $P$ . Brewer and Westhaver found in a typical instance (Fig. 2 of their paper) that  $p$  decreased from 14 mm. to  $2\frac{2}{3}$  mm. in 480 seconds. Taking  $B$  to be 4300 cc.,  $P$  130 cc., and  $T$  to be  $293^\circ$  K, the average value of  $S$  over this range becomes  $1.7 \cdot 10^{18}$  molecules per cc. per second.

This value of  $S$  has now to be equated to the expression for  $R$  in eq. (2). In absence of probe analyses, the various electrical quantities cannot be fixed exactly, whilst it is also necessary to estimate the value of  $Q$ . The procedure which will be adopted is to take what appear to be reasonable limits for all the quantities involved except the mean electron energy  $W$ , and to use these in conjunction with eqs. (2) and (3) to find limits between which  $W$  is then likely to lie.

Allowing for the fact that the positive column is at liquid air temperature,  $N$  is about  $1.5 \cdot 10^{18}$  per cc. at the maximum pressure, and  $2.85 \cdot 10^{17}$  per cc. at the minimum pressure, ignoring dissociation. From probe measurements in other gases, likely limits for  $n$  are  $10^9$  and  $10^{11}$  per cc. As a first estimate,  $Q$  may be taken to be about one-tenth gas-kinetic,  $7 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>. Solving (2) with these numbers inserted shows that  $W$  will be between  $\frac{3}{4}$  volt and 1.4 volts. Had  $Q$  been overestimated by a factor of 10, or what is equivalent for this purpose, only one-tenth of the ozone formed reached the wall, the limits for  $W$  would have been 0.9 and 2.0 volts.

These are about the values of mean electron energy to be expected in Brewer and Westhaver's experiments. Thus in some probe analyses of the negative glow

and Faraday dark space made in oxygen by Greeves and Johnston<sup>6)</sup> at a pressure of 0,8 mm. which is somewhat below the least pressure in Brewer and Westhaver's experiments, there were two groups of slow electrons present, with mean energies 0,4 and 2,5 e-volts. The fast primary group can be ignored here, as although its energy is much greater than 2,5 e-volts, it is not likely to penetrate to the positive column. Greeves and Johnston did not obtain data for the positive column, but it is known from other experiments that the mean electron energy there is often of the same order as the mean energies of the slowest groups of electrons in the Faraday dark space.

Another comparison can be obtained by combining data for fields in the positive column in oxygen with data for mean electron energies in Townsend type experiments for very small current densities. In the positive column in the ozone experiments, the potential fall along the positive column 13,5 cm. long was about 425 volts at 14 mm. pressure, and 260 volts at  $2\frac{2}{3}$  mm. pressure. Allowing for the positive column being nearly at liquid air temperature, the ratios of longitudinal field to pressure, reduced to a temperature of 290° K, are about 0,75 and 2,4 volts/cm./mm. respectively. Under these conditions, for very small currents, the mean electron energy is between 0,5 and 1,4 volts<sup>7)</sup>.

Conditions in the various experiments differ considerably both in current density, tube radius, and to some extent in composition of the gas, according to whether or not ozone, and with it some atomic oxygen, was removed. The range of values for  $W$  is however close to the range indicated from eqs. (2) and (3), and it appears possible, with the approximations made, to account for the formation of the ozone without invoking a reaction in which positive ions participate. Still closer agreement might be obtained if cumulative formation of the  $^3\Sigma_u^+$  and higher states from the low metastable  $^1\Delta_g$  and  $^1\Sigma_g^+$  states were allowed for.

We are indebted to Dr. R. W. Lunt for allowing us to refer to his unpublished work, and for reading this note.

<sup>6)</sup> Greeves and Johnston, *Philos. Mag.* **21**, 659 (1936).

<sup>7)</sup> Healey and Reed, „The Motion of Slow Electrons in Gases“ (Sydney and London, 1941) p. 94.

Belfast, Queen's University.

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1948.)

## Der Zusammenhang der vier- und fünfdimensionalen Metrik

Von P. Jordan

### Inhaltsübersicht

Es wird eine sehr vereinfachte Herleitung gegeben für die Formeln, welche die Beziehungen zwischen der fünfdimensionalen Metrik  $g_{\mu\nu}$  und der vierdimensionalen  $g_k$  zum Ausdruck bringen.

Ziel des Folgenden ist eine weitere Vereinfachung des mathematischen Gerüsts der projektiven Relativitätstheorie<sup>1)</sup>, in der vom Verfasser erweiterten Form<sup>2)</sup>, welche dem Diracschen Gedanken einer Veränderlichkeit der Gravitations-„Konstanten“ Rechnung trägt.

1. Griechische Tensorindizes durchlaufen 5 Werte, lateinische nur 4. Die Koordinaten  $X^\mu$  sind nur solchen Transformationen zu unterwerfen, bei welchen sie sich als Komponenten eines Vektors verhalten. Die  $x^k$  sind Funktionen der Verhältnisse der  $X^\mu$ , also

$$x^k_{| \nu} X^\nu = 0, \quad (1)$$

wenn  $x^k_{| \nu}$  die Ableitung von  $x^k$  nach  $X^\nu$  bezeichnet.

Statt der Bezeichnung  $\delta^\mu_\nu$  gebrauchen wir lieber  $g^\mu_\nu$ , um hervorzuheben, daß es sich um die gemischt kovariant-kontravarianten Komponenten des metrischen Fundamentaltensors  $g_{\mu\nu}$  handelt.

Es werde stets

$$J = g_{\mu\nu} X^\mu X^\nu \neq 0 \quad (2)$$

vorausgesetzt.

Definition: wir bezeichnen als Verkürzung des fünfdimensionalen Vektors  $a^\mu$  den vierdimensionalen Vektor

$$a^k = x^k_{| \mu} a^\mu. \quad (3)$$

Danach kann (1) auch als  $X^k = 0$  geschrieben werden. Andererseits ist aus  $a^k = 0$  stets  $a^\mu = \text{const. } X^\mu$  zu erschließen; denn die vier  $x^k$  könnten nicht unabhängig voneinander sein, wenn die Gleichung  $a^k = 0$  zwei linear unabhängige Lösungen hätte.

<sup>1)</sup> W. Pauli, Ann. Physik 18, 305, 307 (1933) und die dort genannten Arbeiten.

<sup>2)</sup> P. Jordan, Ann. Physik 1, 219 (1947) und die dort genannten Arbeiten. In folgenden Formeln jener Arbeit muß das Zeichen = ersetzt werden durch das Zeichen  $\equiv$ : (34), (35), (39), (41), (42). — Vgl. ferner P. G. Bergmann, Ann. Math. 49, 255 (1948).

Entsprechend definieren wir nun Verkürzungen für Tensoren mit beliebig vielen zunächst oberen Indizes; beispielsweise:

$$g^k = x^k_{|\mu} g^\mu = x^k_{|\nu}; \quad (4)$$

$$g^{k\nu} = x^k_{|\mu} g^{\mu\nu} = g^k_\mu g^{\mu\nu}; \quad (4')$$

$$g^{ki} = x^k_{|\mu} x^i_{|\nu} g^{\mu\nu} = g^k_\mu g^i_\nu g^{\mu\nu}. \quad (4'')$$

Die Determinante  $|g^{ki}|$  ist  $\neq 0$ . Denn andernfalls gäbe es einen Vierervektor  $y^k \neq 0$  mit  $g^{ki} y_i = 0$ , was nach obiger Bemerkung auch  $g^{\mu i} y_i = C X^\mu$  zur Folge hätte. Wegen (1), (2) wäre aber  $C = 0$ ; denn es käme  $C J = X_\mu g^{\mu\nu} g^i_\nu y_i = X^i y_i = 0$ . Also wäre  $g^{\mu i} y_i = g^{\mu\nu} g^i_\nu y_i = 0$ , und auch  $g^i_\nu y_i = 0$  wegen  $\text{Det } |g^{\mu\nu}| \neq 0$ . Diese Gleichungen  $y_i x^i_{|\nu} = 0$  sind aber nur für  $y_i = 0$  vereinbar mit der Voraussetzung unabhängiger Funktionen  $x^k$  der  $X^\nu$ .

Wir können und wollen danach die  $g^{ki}$  als Metrik im Vierdimensionalen benutzen, und definieren also

$$(g_{ki}) = (g^{ki})^{-1}. \quad (5)$$

Somit können die Indizes der durch Verkürzung entstandenen vierdimensionalen Tensoren auch nach unten gezogen werden:

$$a_k = g_{ki} a^i = g_{ki} g^i_\mu a^\mu. \quad (6)$$

Insbesondere ist dem Zeichen  $g^i_k$  die Bedeutung

$$g^i_k = g_{ki} g^{\mu i} \quad (7)$$

zuzuschreiben; und dann kann (6) auch in der Form

$$a_k = g^i_k a_\mu \quad (8)$$

geschrieben werden; analog zu (3) oder

$$a^k = g^k_\mu a^\mu. \quad (9)$$

Entsprechendes gilt für beliebige Tensoren.

Es ist dann

$$g^i_k g^j_e = g^i_k \delta^j_e = \delta^j_k; \quad (10)$$

denn die linke Seite entsteht durch (zweimalige) Verkürzung von  $g^i_\mu g^j_\nu = \delta^j_\mu = g^j_\nu$ . Dagegen erfordert die Bestimmung von  $g^i_k g^j_e$  noch einige Überlegungen.

2. Ein Vektor  $a^\nu$  ist zerlegbar in einen zu  $X^\nu$  parallelen und einen zu  $X^\nu$  orthogonalen Anteil:

$$a^\nu = a^{(\nu)} + X^\nu \cdot \frac{a^\sigma X_\sigma}{J}, \quad (11)$$

oder

$$a_r = a_{(r)} + X_r \cdot \frac{a_\sigma X^\sigma}{J}; \quad (11')$$

$$a^r X_{(r)} = a_{(r)} X^{(r)} = 0. \quad (12)$$

Diese Bezeichnungsweise überträgt sich ohne weiteres auf beliebige Tensoren. Es wird z. B.

$$g_\mu^{(\sigma)} = g_\mu^\sigma - X^\sigma \cdot \frac{g_\mu^\rho X_\rho}{J} = g_\mu^\sigma - \frac{X^\sigma X_\mu}{J}; \quad (13)$$

$$g_{(\mu)(r)} = g_{\mu r} - \frac{X_\mu X_r}{J} = g_{(\mu)r}. \quad (13')$$

Die Verkürzung von  $a^r$  ist gleich derjenigen von  $a^{(r)}$ :

$$a^k = g^k_r a^r = g^k_r a^{(r)}. \quad (14)$$

Der Vektor  $a^{(r)} - g^r_k a^k$  hat einerseits wegen (10) die Verkürzung Null, so daß er nach obiger Bemerkung gleich const.  $X^r$  ist; andererseits ist er wegen (12) und  $X_k = 0$  orthogonal auf  $X^r$ . Also:

$$\begin{cases} a^{(r)} = g^r_k a^k; \\ a_{(r)} = g^k_r a_k. \end{cases} \quad (15)$$

Satz: Es ist

$$a^{(e)} b_{(e)} = a^k b_k. \quad (16)$$

Denn die linke Seite ist nach (15) gleich  $a^{(e)} g^e_k b_k$ , also nach (14) gleich der rechten Seite.

Da (15) entsprechend auf beliebige Tensoren anzuwenden ist, wird z. B. nach (13):

$$g_\mu^k g^r_k = g_\mu^{(e)} g^{(e)r} = g_\mu^r - \frac{X_\mu X^r}{J}. \quad (17)$$

Daher bekommt man

$$\begin{cases} g_{k1} dx^k dx^1 = g_{k1} g_\mu^k g_\nu^1 dX^\mu dX^\nu \\ \quad = g_\mu^k g_{k\nu} dX^\mu dX^\nu \\ \quad = g_{\mu\nu} dX^\mu dX^\nu - \frac{1}{J} (X_\mu dX^\mu)^2. \end{cases} \quad (18)$$

Die hier zusammen gestellten Beziehungen enthalten gegenüber der schon vorliegenden Literatur nichts Neues, dürften aber in dieser Herleitungsweise einem Minimum an Rechenaufwand und einem Maximum an Durchsichtigkeit nahe kommen.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1948.)

## **Zur Begriffsbildung der Atomistik**

Von W. Kossel

(Mit 1 Abbildung)

Plancks Entdeckung hat, sagt man gerne, zur uralten Atomistik des Stoffes die unvermutete Atomistik des Geschehensgefügt. Was kann unter dieser Wendung verstanden werden?

Die physikalische Atomistik gründet sich auf zwei Thesen:

1. Bestimmte Größen einfachster Art gehen unverändert durch die Ereignisse hindurch.
2. Derartige einem Erhaltungssatz gehorchende Größen treten nur in bestimmten, stets gleichen Beträgen auf.

Das Wort Atom macht allein die erste, zeitliche Dauer behauptende Aussage. In strengem Gebrauch ist also alles, was schon aus der Dauer folgt, als Atomistik zu bezeichnen. Die altgewohnte erste Anwendung auf Mengen sagt aus, daß man in der Materie letzten Endes mit unveränderlichen Bausteinen zu tun habe, nicht mit einem Kontinuum. Die Bausteine brauchen nicht gleich zu sein. Bestimmte Lehrmeinungen der Antike forderten ausdrücklich Verschiedenheit sämtlicher Atome. Die Naturwissenschaft will mit ihnen Dynamik treiben, Gleichheit oder Ungleichheit ist für diese Grundforderung gleichgültig. Wesentlich ist, daß der aus der Mechanik greifbarer Körper abstrahierte Begriff des Massenpunktes angewandt werden kann. Auch dafür existiert ein sprachlich treffender Ausdruck: Molekül. Er ist indes durch die historische Entwicklung so weit von seiner reinen dynamischen Bedeutung abgedrängt worden und damit in so festem Gebrauch, daß er als strenges Kennzeichen nicht mehr zu brauchen ist.

Die in der zweiten Aussage behauptete Struktur nennen wir weiterhin mit einem eignen Namen: Homöomerie. Auch dies Wort sagt genau, was behauptet werden soll: Gleichheit der Teile untereinander. (An die in der bedeutendsten historischen Anwendung, bei Anaxagoras, außerdem im Spiel befindliche Ähnlichkeit der Teile mit einem Ganzen wird in den heutigen Begriffsbildungen nicht mehr gedacht). Hierher gehört: der Satz von den multiplen Proportionen, Faradays Gesetze der Elektrolyse, die ganzzahligen Verhältnisse der Ladungen im Öltröpfchen-Versuch, die ganzzahlige Skala, die das Massenspektroskop zeichnet. Das sind keine dynamischen Sätze, wie die der ersten Klasse, sondern Erfahrungen, die zusätzlich in die Dynamik eingefügt werden können, ihre Konsequenzen oft sehr vereinfachen und leichter sichtbar werden lassen.

Die klare Trennung dieser beiden Bestandteile trägt, wie an anderer Stelle ausgeführt werden soll, in allen Beziehungen der Atomistik zur Ordnung der Begriffe bei. Wir versuchen hier, sie zunächst an der klassischen Atomistik der Mengen zu erläutern und dann kurz zu beleuchten, wie sie auf die Plancksche Atomistik des Geschehens anzuwenden ist.



## I.

Man macht sich das Verhältnis von Dynamik und Homöomerie zunächst an den Gasgesetzen deutlich.

1. Das Boylesche und das Gay-Lussacsche gehören der ersten Gruppe, der allgemeinen Atomistik, an. Sie gelten ohne Rücksicht darauf, ob die Moleküle gleicher Art sind.

Um sich lebendig zu machen, in welcher Weise die Aufteilung der bewegten Massen in die Gesetzmäßigkeiten eingreift, geht man davon aus, daß es dynamische Beziehungen gibt, für die die Art der Aufteilung überhaupt gleichgültig ist. Nach Clausius hängt der Druck  $p = \frac{1}{3} Nmc^2$  allein von der Gesamtmasse der Volumeinheit ab.

Wir fassen das in schärfster Form, indem wir die stets als ungeordnet zu behandelnde Gasbewegung unmittelbar mit der regelmäÙigsten aller Bewegungen, dem Kreisumlauf, vergleichen — sie sind einander in der zunächst wichtigsten dynamischen Erscheinung völlig gleichwertig. Zentrifugalkraft und Gasdruck sind physikalisch identisch. Das spricht sich am elegantesten so aus, daß, wie elementar nachzurechnen, die gesamte von der Wand eines gaserfüllten Kugelfäßes aufgenommene Spannung gleich der Spannung in einem Faden ist, an dem man die gesamte Masse des darin enthaltenen Gases mit der mittleren Molekulargeschwindigkeit auf einer Kreisbahn vom Kugelradius herumschwingt. Diese beiden elastischen Vorrichtungen, die Gefäßwand und der Faden, leisten dasselbe, sie lenken die gegebene träge Masse von gegebener Geschwindigkeit stets erneut so um, daß sie auf gegebenem begrenztem Raum bleibt. Die geometrische Gestalt der elastischen Umlenkvorrichtung, Kessel oder Faden, ist sekundär. Das läßt sich mit Wahl der einfachsten Gefäßform bis zu numerischer Gleichheit hinauspielen.

Diese manchem zunächst ungewohnte gleiche Wirkung der Stoßsumme und der stetigen Zentrifugalkraft des gleichförmigen Kreisumlaufs wird vertrauter erscheinen, wenn wir an Newtons Ableitung der Zentrifugalkraft als eines Grenzfalles einzelner Stöße<sup>1)</sup> erinnern. Sie schlägt durch Betrachtung eines regelmäßigen Stoßvorganges die hier erwünschte Brücke. Ein Körper  $M$  sei mit der Geschwindigkeit  $c$  unterwegs in einem kreiszylindrischen Gefäß des Radius  $R$ , von dessen Wand er elastisch zurückgeworfen wird. Seine Bahn wird zu einer Folge von Kreissehnen  $a$ , der einzelne an der Wand ausgetauschte Impuls  $Mc \frac{a}{R}$ , die Zahl solcher Vorgänge in der sec  $\frac{c}{a}$ , der gesamte in der sec mit der Wand ausgetauschte Impuls also  $M \frac{c^2}{R}$ , unabhängig von  $a$ , so daß Newton ohne weiteres den Grenzübergang zu  $a = 0$  vornimmt, der ihm den stetigen Kreisumlauf bedeutet — eine für die Problematik des 17. Jahrhunderts sehr bezeichnende Operation.

Als „mittlere“ Molekulargeschwindigkeit fungiert also in den oben angeführten Vergleich mit der Zentrifugalkraft das Mittel des Geschwindigkeitsquadrats, wie man es vom elementaren Clausiusschen Wert für den Druck  $p = \frac{1}{3} Nmc^2$  gewohnt ist, — von ihm aus gelangt man unmittelbar zu der erwähnten Gesamtspannung für die Kugel.

<sup>1)</sup> *Philosophia naturalis principia mathematica*, Scholium zu Lib. I, Sectio II, Prop. IV, Theorema IV.

2. Die Frage der Aufteilung wird nun zum ersten Male aktuell beim Übergang von Boyle zu Gay-Lussac, denn hier geht es nicht mehr einfach um Summierung, sondern, mit dem Maß der Temperatur, zum ersten Male um den auf ein Teilchen entfallenden Wert: man braucht die auf ein einzelnes Teilchen entfallende kinetische Energie. Daher ist jetzt die Zahl der Teilchen im Spiel — aber immer noch nicht ihre Gleichheit. Die Homogenität besteht noch nicht im Bau, sondern zunächst allein in der Energieverteilung. Temperatur wird empirisch als der „Wärmegrad“ eingeführt, von dem zunächst eben gerade dies feststeht, daß er sich in zusammenhängenden Körpern durch und durch ausgleicht. Clausius und Boltzmann sehen, daß es für die kinetische Theorie dabei um die auf ein Einzelteilchen entfallende kinetische Energie geht, die sich demnach auch unter ganz ungleichartigen Teilchen homogenisiert.

3. Damit hängt zusammen, daß von den bezeichnenden Anzahlen die Avogadrosche — welche Avogadros Aussage über die in der Raumeinheit des Gases anwesende Zahl für unsere Einheiten fixiert — schon für ein beliebiges Gemisch von Teilchen gilt, also der allgemeinen Atomistik angehört. Unter Normal-Druck und Temperatur sind in einem  $\text{cm}^3$  eines idealen Gases  $N = 2,7 \cdot 10^{19}$  Moleküle anwesend — es mag dazu aus beliebigen Molekülarten zusammen gemischt sein, ja seine Moleküle könnten sich Stück um Stück voneinander unterscheiden. Hingegen ist die Loschmidt-Zahl erst definierbar, sobald man auf Grund irgendeiner Homöomerie-Erscheinung — etwa des Satzes von den festen Verbindungsgewichten — eine von nun an als Normale geltende Menge eines reinen Stoffes festsetzt — traditionell, indem man mit der angenommenen Masseneinheit die Einheit der angenommenen Skala der Verbindungsgewichte kombiniert. Das hat gar nichts mehr mit der Stoßdynamik zu tun — daher kann man die Loschmidt-Zahl beobachten, ohne von der Avogadro-Aussage über das Gas überhaupt Gebrauch zu machen, — etwa indem man die gesamte Ladung  $F$  eines Grammäquivalents in der Elektrolyse mit der Einzelladung  $e_0$  im Öltröpfchen-Versuch kombiniert,  $L$  als  $F/e_0$  berechnet. — Die Loschmidt-Zahl also ist reine Aussage über die Homöomerie — ohne jeden Bezug auf Massenpunkt-Dynamik und die Fragen ihrer Gültigkeit.

Daß man das nicht immer scharf auseinanderhält, rührt von der geschichtlichen Entwicklung her. Die Avogadrosche Einsicht ist historisch gerade auch für die Beziehungen zwischen reinen Stoffen, für die Festlegung der Molekular- und Atomgewichte wichtig gewesen, weil sie zeigte, wie man sich Mengen verschiedener reiner Stoffe verschafft, in denen gleiche Anzahlen von Teilchen vorhanden sind. Aber es ist bezeichnend, daß dafür der Absolutwert dieser Zahl gleichgültig, ja selbst bei den wichtigen Entscheidungen zur Zeit Cannizzaros noch unbekannt war — man brauchte ja nur über die relativen Atomgewichte zu entscheiden, die die chemische Skala angibt. Die Masse des Wasserstoffatoms in Grammen hingegen ist nur in Verbindung mit der Loschmidt-Zahl zu erreichen.

## II.

4. Wohin ist bei dieser Scheidung der atomistischen Grundbegriffe Plancks Entdeckung zu zählen? Die Größe Wirkung gehört der klassischen Mechanik an. Daß sie einem Erhaltungssatz gehorchen kann, wird schon dort behandelt, ja die Erhaltung des Drehimpulses gehört in der Form von Keplers II. Gesetz zum ältesten Besitz der klassischen Dynamik. Planck aber fand — in der allerersten

Phase  
könn  
gültig  
dies g  
Di  
mein  
lich v  
läuter  
schen  
mögli  
nicht  
entgel  
Begrü  
jewe  
Illust  
5.  
Verfa  
einer  
hatte  
sollen  
D  
spekt  
Einsi  
ange  
net,  
zwei  
Bind  
besti  
nahm  
Zwis  
artig  
I  
beste  
logis  
Vale  
entw  
sche  
orga  
lad  
und  
und  
zu o  
unzu  
bild  
6  
in d  
Phy

Phase einfach, um zur Entropiebestimmung die Komplexionen abzählen zu können<sup>2)</sup> — eine Aufteilung der Energie in einander gleiche Mengen, die damit als gültige Elemente einer Statistik gelten konnten — also eine Homöomerie — und dies galt dann ebenso für die bald erreichte tiefer gehende Aussage über die Wirkung.

Die Folge ist, daß in der Struktur der Quantentheorie Zusammenhänge allgemein dynamischer Natur mit solchen, die aus der Homöomerie hervorgehen, ähnlich verkettet sind, wie wir es für die materielle Atomistik an der Gastheorie erläuterten. Es lohnt sich auch hier, scharf zu trennen. Das Verhältnis zur klassischen Physik wird gern so aufgefaßt, als handle es sich um eine Illustrationsmöglichkeit, die mitunter zu brauchen sei, mitunter versage. Es komme hierauf nicht an, da doch allein die mathematische Verknüpfung der Beobachtungsdaten entscheide. In der Tat indes braucht die Quantenmechanik überall klassische Begriffe und diese können nur deshalb eingeführt und angewandt werden, weil jeweils eine Strecke weit klassische Zusammenhänge gelten. Es geht also nicht um Illustration der Quantentheorie, sondern um ihre logische Struktur.

5. Wir erläutern das für diesmal an der Frage der chemischen Bindung. Der Verfasser hat sich 1916 hier um ihre Deutung bemüht. Auch damals bedurfte es einer scharfen Aufspaltung. Der herrschende Begriff der gerichteten Valenzkraft hatte sowohl das Phänomen der Sättigung wie die bindende Wirkung darstellen sollen. Das wurde nun getrennt.

Der erste Teil der Arbeit entwickelte, indem noch Eigenschaften der Röntgenspektren, vor allem das Verbot von Absorptionslinien herangezogen wurden, die Einsicht, daß die Sättigung, das Auftreten scharfer Valenzzahlen, reine Zahlenangelegenheit der Elektronen sei. Sie bilden, hieß es, nach Quantenzahlen geordnet, abgeschlossene Gruppen, von denen z. B. die innerste definitiv nicht mehr als zwei Elektronen aufnehme. Dies Prinzip äußert sich, ganz unabhängig von der Bindung, schon am einzelnen Atomkörper — sein erster Nachweis war das Verbot bestimmter Röntgenlinien, der zweite die Bildung negativer Atomionen, die Aufnahme fremder Elektronen ins Einzelatom, um abgeschlossene Gruppen zu bilden. Zwischen den Partnern einer Verbindung besteht augenscheinlich überall ein derartiger Elektronenaustausch, der abgeschlossene Gruppen entstehen läßt.

Die zweite Frage ging auf die danach zwischen verschiedenen Atomkörpern bestehenden Kräfte und die bei ihrer Bindung entwickelte Energie. Sie bildet logisch erst den zweiten Schritt und wurde darum von der Frage der Sättigung der Valenz auch äußerlich getrennt. Ein zweiter Teil der Arbeit ging darauf ein und entwickelte, daß überall da, wo die Gruppenbildung der Elektronen einen entscheidenden Ladungsaustausch erwarten ließ, nämlich in dem ganzen für die anorganische Chemie typischen Erscheinungsbereich, in dem von Austausch geladener Atome und Gruppen die Rede ist, dem Gebiet der Säuren, Basen, Salze und der daran anzuschließenden Komplexbildung, die Abstufung der bindenden und lockernden Kräfte völlig nach der elektrostatischen Wirkung der Ionenkörper zu ordnen ist. So ergab sich insbesondere auch die für die frühere Valenztheorie unzugängliche Überschreitung der Valenzziffer durch die Wahl der in der Komplexbildung gebundenen Nachbarn.

6. Diese Auftrennung in das Abschlußphänomen — das heute natürlich meist in der endgültigen bis zur letzten Teilquantenzahl durchgebildeten Form, als

<sup>2)</sup> M. Planck, Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, Ann. Physik (4), 4, 553, § 3.

Pauliprinzip, zu handhaben ist — und die Betrachtung der Kräfte zwischen den Atomkörpern, die mit der Bildung der abgeschlossenen Elektronengruppen auftreten, ist maßgebend geblieben. Der erste Schritt beruht ganz auf der Homöomerie der Elektronen, er legt eine neue, der Atomwelt eigentümliche Erfahrung fest. Beim zweiten wird nach ganz der klassischen Physik entnommenen Begriffen, nach Kräften, nach lagenabhängigen Energien gefragt.

Nimmt man diese beiden Schritte für homöopolare Bindung, etwa an dem dabei stets zuerst ins Auge zu fassenden Beispiel des  $H_2$ , vor, so bedeutet der erste, daß die Elektronenzustände bestimmte Symmetrieeigenschaften einzuhalten haben. Die erste Gestalt, in der solche Rücksicht der Elektronen eines Atoms auf einen von außerhalb des Atomkörpers kommenden Einfluß auftrat, war Sommerfelds Richtungsquantelung, die über die Maßen erstaunliche, immer wieder als historisch entscheidend hervorzuhebende Einsicht, daß in einem Felde nur bestimmte Stellungen sich zeigen, die dann in Stern und Gerlachs Versuch ihre erste ganz handgreifliche Realisierung fand. Hier heißt sie, daß nur symmetrische oder antisymmetrische Lösungen auftreten.

Was folgt nun als zweiter Schritt, als Aussage über die Kräfte? Wie bei den heteropolaren Verbindungen sehen wir zunächst zu, was sich aus den allgemeinsten, schon von der klassischen Physik her bekannten Zusammenhängen ergibt. Das ist, wie in der Atomistik der Mengen, wiederum ein Erhaltungssatz, hier der Adiabatenatz: beim Annähern der beiden, durch eine einheitliche Bewegung der Frequenz  $\nu$  zusammengefaßten Partner ändert sich die mittlere kinetische Energie und damit auch die Gesamtenergie proportional mit  $\nu$ ,  $E = J\nu$ . Das heißt, wir haben mit der Beziehung zu tun, die auch Planck aus den klassischen Beziehungen übernahm, hier aus dem Wienschen Verschiebungs-Gesetz, von dessen allgemeiner Verbindlichkeit er sich noch gerade vorher auf das ausdrücklichste überzeugt hatte<sup>a)</sup>. Was folgt aus ihr für die Kräfte zwischen den Partnern? Bei symmetrischer Bewegung geht  $\nu$  mit der Annäherung herab, also auch  $E$ , hier wirkt Anziehung. Bei antisymmetrischer steigt  $\nu$  und mit ihm  $E$ , hier zeigt sich Abstoßung. Man kann sich leicht an jedem System dieser Art, an einem Paar von Pendeln oder elektrischen Schwingungskreisen davon überzeugen. Wie in der heteropolaren Bindung wirkt auch hier ein bereits der klassischen Physik angehörendes Gesetz.

7. Es lohnt, das so ausdrücklich zu sagen, weil diese Erscheinung für die Atome in der geläufigen quantenmechanischen Darstellung stets als spezifisch quantenmechanischer Effekt vorgetragen wird. Wann hätten wir sie wirklich den Quantenphänomenen zuzurechnen? Wenn dabei Plancks großer neuer Schritt eine Rolle spielte, daß er den Proportionalitätsfaktor  $J$  der hier tätigen Beziehung auf einen bestimmten Wert, nämlich  $h$  festlegte. Das ist die Einführung einer Homöomerie — so wie in der Gastheorie der Übergang zu einem reinen Gas einheitlichen Atomgewichts. Wir erinnerten uns dort, daß fundamentale Gesetze bereits ohne diese Spezialisierung gelten. Boyle und Gay-Lussac herrschen auch über beliebige Gemenge, sie folgen daraus, daß hier überhaupt bestimmte Grundsätze der Dynamik anwendbar sind und daß in bestimmter Weise beobachtet wird, etwa die Impulsgrößen in Form des Gasdrucks beobachtet werden. Sie gelten demnach selbstverständlich auch, wenn die Atommasse auf einen bestimmten Einzelwert festgelegt ist, für reine Gase. Analog steht es hier: es wirkt eine ganz allgemeine

<sup>a)</sup> I. c. § 10.

dynamische Beziehung, man beobachtet diese Kräfte für jeden beliebigen Wert von  $J$ . Selbstverständlich ist davon der Fall nicht auszunehmen, daß  $J = h$  ist, daß speziell  $E = h\nu$  gilt. Mit all dem aber, was gerade nur aus solch einheitlicher Festlegung des  $J$  folgt, mit Abzählbarkeit, Vertauschbarkeit haben diese Kräfte nichts zu tun, von all dem Spannenden der eigentlichen Quantenproblematik sind sie klar abzutrennen.

### III.

Wir beschränken uns hier ganz auf die Beziehung dieser Begriffsstruktur zu Plancks historischem Schritt. Eine eingehendere, auch für den an den Bindungsfragen interessierten nichtphysikalischen Kreis bestimmte Darstellung, die insbesondere auch einige geeignete Demonstrationsmittel für die Adiabatenkräfte schildert<sup>1)</sup>, soll in der Zeitschrift für Naturforschung erscheinen. Wir fügen nur kurz die Antwort auf einige nächstliegende Fragen hinzu.

8. Warum bemerkt man die Kräfte nicht an dem üblichen, in den Einleitungen zur quantenmechanischen Betrachtung stets vorgetragenen Modell der beiden Pendel, die durch eine eingehängte Feder gekoppelt sind? — Weil ihm das Entscheidende fehlt: die Koppelung hängt nicht von der Lage der beiden Partner ab. Da in der Feder das Hooke'sche Gesetz gilt, wird sich bei einem Auseinanderrücken der Pendel zwar die Ruhelage jedes einzelnen ändern, aber nicht die rücktreibende Kraft, die einem bestimmten Pendelausschlage aus der Ruhelage zugeordnet ist. Der Koeffizient des Koppelungsterms der Differentialgleichung muß entfernungsabhängig sein. Das fehlt dem gewohnten Modell. Man erhält einen Vorgang, der wirklich der in der Atombindung realisierten Klasse zugehört, wenn man die Koppelung durch ein Medium vermittelt, in dem sich die Partner frei bewegen können und in dem die Wechselwirkung um so schwächer wird, je weiter sie sich von einander entfernen. Das einfachste derartige „Medium“ ist, wie unsere Abbildung veranschaulicht, ein gespannter Faden, der frei durch Öffnungen in den Pendelstangen hindurchgleitet. Schwingen die Pendel um die Schiene, auf der sie rollen, senkrecht zur Verbindungslinie, so wandern sie in symmetrischer Schwingung aufeinander zu, in antisymmetrischer werden sie auseinander getrieben. Die Kraftkomponenten am Faden, die das zustande bringen, überlegt man leicht an einem Grundriß. Jedes Einzelbeispiel wirkt elementar. Darüber darf man indes nicht der üblichen Meinung nachgeben, es sei ein Einzelfall, in dem eine klassische Illustration eines eigentlich quantenmechanischen Vorgangs gerade einmal gelinge. Man muß sich vielmehr bewußt bleiben, daß hier ein allgemeiner Satz wirkt, dem jeder Vorgang dieser Art gehorcht, — dem also, nach der Art, wie man ihn ange-

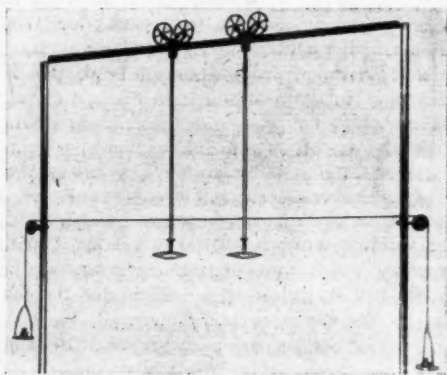


Abb. 1

<sup>1)</sup> Vortrag in Heidenheim 15. 11. 1947 Physikal. Blätter 1947, 399.



setzt hat, auch der in den Atomen spielende unterworfen ist. Es gehört dazu, sich etwa an der einfachen Schrödinger-Gleichung lebendig zu machen, daß der Gebrauch klassischer Begriffe stets bedeutet, daß in einem endlichen Bereich von Zusammenhängen klassische Beziehungen gelten sollen. Das wirkt sich hier aus.

9. Es lohnt ferner, scharfe Bezeichnungen einzuhalten. Viel spricht dafür, den reinen Fällen einen eigenen Namen zu geben, diese Zustände, in denen das ganze Gebilde in einer einzigen Bewegung begriffen ist, Konsonanzen zu nennen, also von symmetrischer und antimetrischer Konsonanz zu sprechen. Der vielberufene Vorgang der Resonanz erscheint dann klar davon geschieden, er ist verwickelter, besteht in Überlagerung der beiden Konsonanzen mit gleicher Amplitude. Die damit auftretende Schwebung bedeutet für den gerade in Amplitudenzunahme begriffenen Partner das Aufnehmen von Energie aus dem anderen, ein „Mitklingen“, dem ursprünglichen scharfen Gebrauch des Wortes Resonanz entsprechend. Die Frequenz der Schwebung ist in erster Näherung, — mit der ja oft gerechnet wird — gleich der Frequenzdepression im bindenden Konsonanzfall. Daher kann es so aussehen, als sei die Schwebungsfrequenz, die Frequenz des Austauschs der Bewegung, quantenhaft der Energie der wirklichen Bindung zugeordnet. Ganz augenscheinlich wird das oft so aufgefaßt — hier aber handelt es sich nur um eine formale Relation. Im hier betrachteten Zusammenhang gehört die bei Annäherung freier werdende Energie zur reinen symmetrischen Konsonanz. Besteht Resonanz, so heben, da beide Konsonanzen in gleicher Stärke vorhanden sind, die Konsonanzkräfte einander im Zeitmittel auf. Daher zeigt eine auf elektrodynamischer Wechselwirkung von Schwingungskreisen beruhende Beobachtungsmethode von Mandelstam und Papalexi<sup>6)</sup>, die wir in den Bereich unserer Erscheinungen zu rechnen haben, für die Resonanzfrequenz ein Verschwinden der Kraft, die oberhalb der Resonanzfrequenz, bei antimetrischer Bewegung der Partner, abstoßend, unterhalb, bei gleicher Phase der Ströme, anziehend ist. Gerade hierauf, daß sie nicht, wie andere Resonanzbeobachtungen, das Maximum einer Wirkung aufsucht, sondern Nullmethode ist, beruht ihre ausgezeichnete Empfindlichkeit.

Eine eigentliche Resonanzkraft, die im strengen Resonanz-Fall bestände, wäre also in der Tat etwas ganz Neues. Sie wird, wenn man die hier betrachteten Konsonanzkräfte künftig klar abtrennt, um so schärfer in ihrer Eigenart gekennzeichnet werden. Dazu wird erwünscht sein, daß man auch die Bezeichnung „Austausch“, die jetzt im Schrifttum in mehreren Bedeutungen nebeneinander gebraucht wird, jeweils auf eine Bedeutung fixiert.

Unser Wunsch war, an einem noch durchaus im Fluß befindlichen Problem die Überzeugung lebendig zu machen, daß es noch heute lohnt, begrifflichen Unterscheidungen nachzugehen, wie Planck sie in der Entstehungszeit seiner Theorie vorzunehmen hatte. Wie scharf er hier, inmitten einer noch ganz im Werden begriffenen Gedankenwelt, unterschied, was er aus dem bisherigen Besitz zu übernehmen habe, in welcher Weise Neues sich einfügen lasse, das erweckt, wenn man sich in Fragen dieses Gebietes vertieft, immer erneute Bewunderung.

<sup>6)</sup> L. Mandelstam und N. Papalexi, *Ann. Physik* **83**, 490 (1910); *Jahrb. d. drahtl. Tel.* **4**, 605 (1911); zusammengefaßt: J. Zenneck, *Lehrbuch der drahtl. Tel.* Kap. V, § 2; Resonanzkurve des Dynamometereffekts.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1948.)



## **Kritische Reynoldssche Zahl für Rohrströmung und Entropieprinzip**

Von Walther Meißner und Gerhard U. Schubert<sup>1)</sup>

(Mit 2 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

In der Einleitung wird dargelegt, daß der Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung als eine Frage der Wahrscheinlichkeit der Strömungsart aufgefaßt und daher mit Hilfe des Entropieprinzips behandelt werden kann. In Teil 1 ist zunächst eine Lösung der exakten phänomenologischen gaskinetischen Grundgleichungen für den Fall der laminaren Strömung eines idealen Gases in einem rotationssymmetrischen schwach-konischen Rohr durch Reihenentwicklungen gegeben. In Teil 2 sind möglichst genaue Formeln für die „ideale turbulente Strömung“ (genügend lange Anlauf- und Auslaufstrecken!) im gleichartigen Rohr abgeleitet. In Teil 3 wird mit Hilfe der in den beiden ersten Teilen gewonnenen Ergebnisse der Verlauf der über dem Rohrquerschnitt gemittelten Entropie für die laminare und ideale turbulente Strömung und zwar für beide oberhalb und unterhalb der kritischen Reynoldsschen Zahl berechnet. Die für die beiden Strömungsarten als Funktion des Abstandes vom Rohrende aufgetragenen Entropiekurven schneiden sich nahezu an der der kritischen Reynoldsschen Zahl entsprechenden Stelle. Oberhalb des Schnittpunktes ist die Entropie für die ideale turbulente Strömung größer als für die laminare, unterhalb des Schnittpunktes ist umgekehrt die Entropie für die laminare Strömung die größere. Der Umschlag bei der kritischen Reynoldsschen Zahl ist also thermodynamisch bedingt. Im Schlußteil ist die Frage, wie der universelle Wert der kritischen Reynoldsschen Zahl zu erklären ist und wie die Verhältnisse bei andersartigen Strömungen als der Rohrströmung liegen, erörtert.

### **Einleitung**

Die Erklärung des Umschlages der laminaren Strömung, speziell der laminaren Rohrströmung in die turbulente Strömung bei der kritischen Reynoldsschen Zahl

$$Re_{kr} = \left( \frac{w_m D_0}{\eta} \right)_{kr} = \sim 2000$$

<sup>1)</sup> An der Bearbeitung der Grundgedanken der Arbeit war zuerst meine Schwester Gertrud Meißner beteiligt. Als sie durch äußere Umstände an der weiteren Mitarbeit verhindert wurde, hat Herr Dr. Schubert die Aufgaben, zwar in Fühlung mit mir aber nach der mathematisch-physikalischen Seite hin selbständig, durchgeführt. Ohne seine Mitwirkung wäre die Durchführung meiner Ideen unmöglich gewesen. W. Meißner.

( $w_m$  = mittlere Strömungsgeschwindigkeit,  $D$  = Rohrdurchmesser,  $\rho$  = Dichte,  $\eta$  = Zähigkeitskonstante) ist auf verschiedene Weise versucht worden, doch noch immer nicht wirklich geglückt<sup>2)</sup>, obwohl seit den Arbeiten von Reynolds mehr als 50 Jahre verflossen sind. Wir wollen im folgenden davon absehen, daß es gelingt, die laminare Strömung auch bei erheblich höheren Reynoldsschen Zahlen als der angegebenen kritischen Zahl zu erzeugen, indem wir dies (auch auf Grund eigener Erfahrung) als eine anormale Erscheinung ähnlich der Überhitzung einer siedenden Flüssigkeit betrachten. Wir setzen ferner (wieder auch auf Grund eigener Erfahrung) folgendes voraus: Bei genügend langer Anlauf- und Auslaufstrecke ist die Art der Turbulenz in einem glatten Rohr ganz unabhängig von den Vorgängen an der Einlauf- und Auslaufstelle und unter sonst gleichen Umständen immer die gleiche. Wir wollen diese Art der Turbulenz die ideale Turbulenz im Rohr nennen und uns im folgenden allein mit ihr befassen. Diese ideale Turbulenz im Rohr ist streng zu unterscheiden von der isotropen Turbulenz<sup>3)</sup>, die gerade in letzter Zeit mehrfach z. B. durch von Weizsäcker und Heisenberg behandelt wurde.

Die Grundgedanken der vorliegenden Arbeit sind die folgenden: Sowohl bei der laminaren wie bei der idealen turbulenten Rohrströmung eines Gases oder einer Flüssigkeit haben wir es letzten Endes mit ungeordneter Bewegung von Molekeln zu tun, die bei der idealen turbulenten Strömung eine grundsätzlich andere sein muß als bei der laminaren Strömung. Denn wenn es sich auch bei der turbulenten Nebenbewegung der im Mittel stationären Strömung zunächst um die Bewegung von Molekelhaufen handeln mag, so werden die Molekelbewegungen an den Oberflächen der Haufen ganz andere sein als bei laminarer Strömung und es werden auch die in einem Haufen vorhandenen Molekeln allmählich in andere Haufen übergehen, so daß also auch die Bewegung der Molekeln in den einzelnen Haufen eine andere als bei laminarer Strömung sein wird. Wenn die eine Art der ungeordneten Molekelbewegungen bei der kritischen Reynoldsschen Zahl in die andere Art übergeht, so kann der Grund hierfür nur der sein, daß die zweite Art wahrscheinlicher wird, als die erste Art. Man könnte das Problem also von der kinetischen Gastheorie aus angreifen. Auch andere Forscher haben schon die Ansicht vertreten, daß die Turbulenztheorie nur mit statistischen Methoden zu bewältigen sei<sup>4)</sup>. Aber soweit Versuche vorliegen, wurde dabei nie auf die Molekelbewegungen selbst, also auf die eigentliche kinetische Gastheorie zurückgegangen, vielmehr nur eine Statistik der Bewegung von Molekelhaufen getrieben<sup>5)</sup>. Auch ist eine Bestimmung der kritischen Reynoldsschen Zahl mit Hilfe dieser Statistik nie versucht worden. Es scheint auch sehr schwer, mit Hilfe der kinetischen Gastheorie das Turbulenzproblem anzugreifen. Bei ihm spielen die Vorgänge an den Wänden entsprechend dem Auftreten des Rohrdurchmessers in der Reynoldsschen Zahl eine maßgebende Rolle. Es wurde schon von dem

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. 2, S. 260, Leipzig 1945; G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik, 5. Aufl., S. 190, Leipzig 1943.

<sup>3)</sup> Bei der isotropen Turbulenz ist im quasistationären Zustand die Art der Turbulenz zum mindesten in einer Ebene ortsunabhängig, senkrecht dazu eventuell schwach ortsabhängig. Bei unserer „idealen Turbulenz im Rohr“ dagegen ist die Art der Turbulenz senkrecht zur Rohrachse stark ortsabhängig, in Richtung der Rohrachse eventuell schwach ortsabhängig.

<sup>4)</sup> Vgl. die Zusammenstellung bei A. Sommerfeld a. a. O.

<sup>5)</sup> Vgl. besonders das Buch von H. Gebelein, Turbulenz, Berlin 1935.

einen von uns \*) darauf hingewiesen, daß die Aufdeckung der Verhältnisse bei der Reflektion der Molekeln in einem bewegten Gas an den Wänden einer besonderen Untersuchung bedürfe, da Unstimmigkeiten vorhanden sind. Vielleicht muß man die Boltzmannsche Fundamentalgleichung erweitern.

Deshalb wurde der Weg über die kinetische Gastheorie zunächst nicht versucht, vielmehr zur Lösung des Problems die phänomenologische Thermodynamik herangezogen. Wenn die ideale turbulente Strömung wahrscheinlicher wird als die laminare, so bedeutet das, phänomenologisch ausgedrückt, daß die Entropie (oder ev. die Entropiezunahme) für die ideale turbulente Strömung größer als für die laminare Strömung wird. Umgekehrt muß im Gebiet der laminaren Strömung die Entropie (oder ev. die Entropiezunahme) größer sein als für die in dies Gebiet extrapolierte ideale turbulente Strömung.

Auf jeden Fall muß also sowohl für die laminare wie für die ideale turbulente Strömung die Entropie berechnet werden. Dazu ist es notwendig, die Kompressibilität der strömenden Medien zu berücksichtigen und den Druck- und Temperaturverlauf für die laminare und die ideale turbulente Strömung zu berechnen.

Es handelt sich also darum, eine strenge Lösung der exakten phänomenologischen gaskinetischen Grundgleichungen für die laminare und die ideale turbulente Rohrströmung zu geben, was bis jetzt noch nicht einmal für die laminare Rohrströmung geschehen ist. Vom rein mechanischen Standpunkt aus müssen diese Lösungen nebeneinander im ganzen Geschwindigkeitsbereich, also unterhalb und oberhalb der kritischen Reynoldsschen Zahl bestehen können. Bei der Berechnung des Entropieverlaufes aber muß sich dann zeigen, daß die laminare Strömung nur in einem begrenzten Gebiet bestehen kann, darüber hinaus aber nur die ideale turbulente Rohrströmung thermodynamisch berechtigt ist. Unter den Lösungen der Grundgleichungen für den Fall der Turbulenz muß durch das Entropieprinzip eine auswählbar sein, die der beobachteten idealen Turbulenz entspricht.

Es sei noch erwähnt, daß verschiedene Forscher bei der Behandlung des Turbulenzproblems zu wenig Gleichungen für die Lösung hatten <sup>7)</sup>. Die fehlenden Gleichungen scheinen uns eben die Gleichungen für die Entropien zu sein.

Der Umschlag von laminarer in ideale turbulente Rohrströmung kann auf zwei Arten hervorgerufen werden: Entweder man steigert die Strömungsgeschwindigkeit in einem zylindrischen Rohr bis die laminare Strömung in die turbulente übergeht, oder man erzeugt in einem schwach konischen Rohr eine nach der engeren Öffnung zu gerichtete Strömung von solcher Geschwindigkeit, daß etwa in der Mitte des Rohres der Umschlag von laminarer zu idealer turbulenter Strömung erfolgt. Da man es im letzten Fall im Gebiet der laminaren Strömung mit stationärer Strömung, im Gebiet der idealen turbulenten Strömung wenigstens mit quasi-stationärer Strömung zu tun hat, haben wir den letzteren Fall zugrunde gelegt.

Wir geben für die laminare Strömung eines idealen Gases im angegebenen Fall in Teil 1 der Arbeit eine strenge Lösung durch Reihenentwicklungen. Eine strenge Lösung der Grundgleichungen für die ideale turbulente Rohrströmung im angegebenen Fall zu geben, ist uns bisher nicht gelungen, obwohl wir die Lösung dieses Problems nicht für unmöglich halten. In Teil 2 ist vielmehr mit Hilfe der bis jetzt bei der Behandlung der turbulenten Rohrströmung üblichen und von uns etwas verschärften Methoden eine angenäherte Lösung für die ideale turbulente Strömung eines idealen Gases in dem bei uns zugrunde gelegten Fall gegeben. In Teil 3

\*) Vgl. W. Meißner u. G. Meißner, Ann. Physik (5) **36**, 311 (1939).

7) Vgl. K. Wieghardt, Luftfahrtforschung **18**, 1 (1941).

wird dann der Entropieverlauf für die beiden Fälle ermittelt. In Teil 4 werden kurze Betrachtungen darüber angestellt, wie sich die der durchgeführten ähnliche Berechnungen in anderen Fällen der Strömung und für andere Medien als ein ideales Gas gestalten dürften.

# 1. Lösung der gaskinetischen Grundgleichungen für die laminare stationäre Strömung eines idealen Gases in einem schwach konischen rotationssymmetrischen Rohr

Es sei:

$\rho$  = Dichte

$p$  = Druck

$T$  = abs. Temperatur

$u$  = innere Energie/ $g$

$c_v$  = spezifische Wärme bei konstanten Volumen

$c_p$  = spezifische Wärme bei konstantem Druck

$R$  = Gaskonstante/ $g$

$\eta$  = Zähigkeitskonstante

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit

$w$  = Geschwindigkeit

$w_1, w_2, w_3$  = Komponenten von  $w$  im rechtwinkligen Koordinatensystem  $x_1, x_2, x_3$ .

$$\Pi = \left( p + \frac{2}{3} \eta \operatorname{div} w \right) \mathfrak{I} - 2 \eta \operatorname{def} w = \text{verallgemeinerter Drucktensor}$$

$$(\operatorname{def} w)_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_i}{\partial x_k} + \frac{\partial w_k}{\partial x_i} \right) \quad \begin{matrix} i = 1, 2, 3 \\ k = 1, 2, 3 \end{matrix}$$

$\mathfrak{I}$  = Einheitstensor

$$(\mathfrak{I})_{ik} = \delta_{ik} \begin{cases} 1 & i = k \\ 0 & i \neq k \end{cases}$$

Bedeutet (Bezeichnungsweise von Lagally)

. skalare Multiplikation

$\times$  vektörielle Multiplikation

. . doppelt-skalare Multiplikation für Tensoren

und werden Klammern nur zum Zusammenfassen verwendet, so lauten die gaskinetischen Grundgleichungen für den stationären Fall<sup>a)</sup>

$$\operatorname{div} \rho w = 0 \quad (\text{Massengleichung}) \quad (1)$$

$$\rho w \cdot \nabla + \nabla \cdot \Pi = 0 \quad (\text{Kräftegleichung}) \quad (2)$$

$$-\operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) + \rho w \cdot \operatorname{grad} u + \Pi \cdot \operatorname{def} w = 0 \quad (\text{Energiegleichung}) \quad (3)$$

Wir wollen nun die Gleichungen (1) bis (3) auf die stationäre laminare Strömung in einem schwach konischen rotationssymmetrischen Rohr anwenden. Wir führen Kugelkoordinaten ein und bezeichnen (Abb. 1) die Entfernung eines Punktes von der Spitze des das Rohr bildenden Kegels mit  $r$ , den Winkel zwischen der Rohrachse und  $r$  mit  $\vartheta$ , den Winkel zwischen der Kegelachse und der Erzeugenden der Kegelwandung mit  $\vartheta_0$ , die Geschwindigkeit in Richtung von  $r$  auf die

<sup>a)</sup> Vgl. z. B. W. Meißner, Ann. Physik (5) 32, 115 (1938).

Kegelspitze zu mit  $w_r$ , die Geschwindigkeit senkrecht dazu auf die Wandung zu mit  $w_\theta$ . Dann wird durch ziemlich umständliche aber uninteressante Zwischenrechnungen aus (1) bis (3) unter Voraussetzung der Rotationssymmetrie:

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \varrho w_r) = \frac{r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\varrho w_\theta \sin \theta) \quad (4)$$

(Massengleichung)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \varrho \left[ r w_r \frac{\partial w_r}{\partial r} - w_\theta \frac{\partial w_r}{\partial \theta} - w_\theta^2 \right] + \eta \left[ \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial (r w_\theta)}{\partial r} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial w_r}{\partial \theta} \sin \theta \right) + \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 w_r) \right) - \frac{4}{3} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left( \frac{w_\theta \sin \theta}{r} \right) \right] = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

(Kräftegleichung,  $r$ -Komponente)

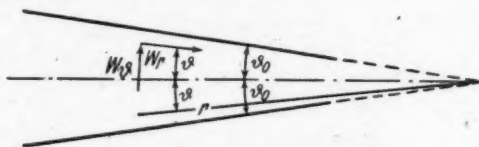


Abb. 1. Strömung im konischen Rohr

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \varrho \left[ w_\theta \frac{\partial w_\theta}{\partial \theta} - w_r w_\theta - r w_r \frac{\partial w_\theta}{\partial r} \right] + \eta \left[ - \frac{\partial^2 w_r}{\partial r \partial \theta} - \frac{\partial^2 (r^2 w_\theta)}{\partial r^2} + \right. \\ \left. + \frac{4}{3} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} (r^2 w_r) - \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{w_\theta \sin \theta}{r} \right) \right) \right] = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5b)$$

(Kräftegleichung,  $\theta$ -Komponente)

$$\left. \begin{aligned} - \frac{\lambda}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\lambda}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\partial T}{\partial \theta} \sin \theta \right) + c_p \varrho \left[ - w_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{w_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \right] \\ + p \left[ - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 w_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (w_\theta \sin \theta) \right] \\ + \frac{2}{3} \eta \left[ - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 w_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (w_\theta \sin \theta) \right]^2 \\ - 2 \eta \left[ \left( \frac{\partial w_r}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial w_\theta}{\partial \theta} - w_r \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} (w_r \sin \theta - w_\theta \cos \theta)^2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_\theta}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial w_r}{\partial \theta} - \frac{w_\theta}{r} \right)^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(Energiegleichung)

Hierbei ist schon gesetzt:

$$u = c_p T. \quad (6a)$$

Zu den Grundgleichungen kommen nun noch die thermische Zustandsgleichung

$$p = R \varrho T \quad (7)$$

sowie die Randbedingungen

$$w_r = w_\theta = 0 \text{ für } \theta = \theta_0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = 0 \text{ für } \theta = \theta_0 \text{ (Adiabase) oder} \quad (9)$$

$$T = T_0 \text{ für } \theta = \theta_0 \text{ (Isothermie).} \quad (9a)$$

Es gelte ferner für  $r \rightarrow \infty$ :

$$p = p_{\infty}; \varrho = \varrho_{\infty}; T = T_{\infty}.$$

Es sei  $\varrho_{\infty} > 0$ . Dann muß wegen des mit  $r$  konstant bleibenden Massenstromes im Rohr  $w_r$  für  $r = \infty$  wie  $1/r^2$  verschwinden.

Wir machen nun folgende Lösungsansätze für die Gleichung (4) bis (7)

$$w_r = \sum_0^{\infty} r^{-r} \Phi_r(\vartheta) \quad (10a)$$

$$w_{\vartheta} = \sum_0^{\infty} r^{-r} \Psi_r(\vartheta) \quad (10b)$$

$$p = \sum_0^{\infty} r^{-r} \Pi_r(\vartheta) \quad (10c)$$

$$\varrho = \sum_0^{\infty} r^{-r} \Gamma_r(\vartheta) \quad (10d)$$

$$T = \sum_0^{\infty} r^{-r} \Theta_r(\vartheta). \quad (10e)$$

Man findet wegen der Bedingungen im Unendlichen

$$\Phi_0 = \Phi_1 = 0; \Pi_0 = p_{\infty}; \Gamma_0 = \varrho_{\infty}; \Theta_0 = T_{\infty}. \quad (11a)$$

Aus (4) folgt

$$\Psi_0 = \Psi_1 = \Psi_2 = 0. \quad (11b)$$

Aus (6) und (5a) und (7)

$$\Theta_1 = 0; \Pi_1 = \Pi_2 = 0; \Gamma_1 = 0. \quad (11c)$$

Wegen (6) und (4) folgt daraus

$$\Theta_2 = 0. \quad (11d)$$

Damit wird auch

$$\Gamma_2 = 0. \quad (11e)$$

Durch Elimination von  $p$  mittels Anwendung des Operators rot auf die Kräftegleichung (2) oder (5) und einmalige Integration nach  $\vartheta$  findet man mit  $x = \cos \vartheta$ :

$$\Phi_2 = c_2 + y_2(x). \quad (12)$$

Für  $y_2$  gilt dabei die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dx} (1-x^2) \frac{dy_2}{dx} + 6 y_2 = 0. \quad (13)$$

Die im Gebiet  $\cos \vartheta_0 = x_0 \leq x \leq 1$  reguläre Lösung von (13) ist

$$y_2 = c'_2 P_2(x),$$

wenn  $P_2(x)$  das Legendresche Polynom 2. Grades ist. Aus der Randbedingung (8), die für alle  $r$  gelten muß, folgt mit etwas geänderter Konstantenbezeichnung

$$\Phi_2 = C_2 (x^2 - x_0^2). \quad (14)$$

Die Betrachtung der Glieder mit  $1/r^2$  in Gleichung (4) liefert:

$$\Phi_3 = \frac{d}{dx} \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_3 \right). \quad (15)$$



Der Vergleich der Glieder mit  $1/r^3$  in der erwähnten durch Elimination von  $p$  erhaltenen Gleichung führt mit Beachtung von (15) zu:

$$\left. \begin{aligned} & \left[ (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} + 14(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} + 24 \right] \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_3 \right) \\ & = \frac{8 C_2^2 \varrho_{\infty}}{\eta} (1-x^2) (x^2-x_0^2) x. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Der auf der linken Seite stehende lineare Differentialoperator 4. Ordnung läßt sich in 2 lineare Operatoren 2. Ordnung zerfallen. Damit läßt sich nach einfachen Substitutionen die Lösung des homogenen Teiles der Differentialgleichung (16) auf 2 Legendre-Gleichungen zurückführen. Ein partikuläres Integral der inhomogenen Gleichung (16) findet man durch den Ansatz:

$$\left( \sqrt{1-x^2} \Psi_3 \right)_{\text{part}} = \frac{8 C_2^2 \varrho_{\infty}}{\eta} (\alpha_1 x + \alpha_3 x^3 + \alpha_5 x^5) \quad (17)$$

mittels Koeffizientenvergleichung. Die im Gebiet  $x_0 \leq x \leq 1$  reguläre Lösung von (16) enthält zwei Integrationskonstanten. Man berechnet zunächst nach Gleichung (15)  $\Phi_3$ . Die beiden eben erwähnten Integrationskonstanten folgen dann aus den Randbedingungen:

$$\Phi_3(x_0) = \Psi_3(x_0) = 0. \quad (18)$$

Damit ergibt sich schließlich:

$$\Phi_3 = \frac{C_2^2 \varrho_{\infty}}{18 \eta x_0} [3 - 6 x_0^2 + (6 x_0 - 5 x_0^3) x + (-6 + 13 x_0^2) x^2 - 5 x_0 x^3] (x - x_0) \quad (19)$$

$$\Psi_3 = \frac{C_2^2 \varrho_{\infty}}{36 \eta x_0} [-3 x_0 + 5 x_0^3 + (3 - 7 x_0^2) x + 2 x_0 x^2] (x - x_0) \sqrt{1-x^2}. \quad (20)$$

Aus Gleichung (5a) folgt durch Vergleich der Glieder mit  $1/r^4$  bei gleichzeitiger Beachtung von Gleichung (14):

$$\Pi_3 = -\frac{2}{3} \eta C_2 (3 x^2 - 1). \quad (21)$$

Damit gehen wir in die Energiegleichung (6) ein und betrachten die Glieder mit dem Faktor  $1/r^3$ :

$$-\lambda \left[ \frac{d}{dx} \left( (1-x^2) \frac{d\Theta_3}{dx} \right) + 6 \Theta_3 \right] + p_{\infty} \left[ 2 \Phi_4 - \frac{d}{dx} \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_4 \right) \right] = 0. \quad (22)$$

Durch Vergleich der Glieder mit dem Faktor  $1/r^3$  in der Massengleichung (4) folgt:

$$\Phi_4 = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_4 \right). \quad (23)$$

Deshalb wird die Differentialgleichung (22) für  $\Theta_3$  homogen. Die Randbedingungen sind

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\Theta_3}{dx} \right)_{x_0} &= 0 \text{ (Adiabasie)} \\ (\Theta_3)_{x_0} &= 0 \text{ (Isothermie *)}. \end{aligned}$$

Deshalb wird  $\Theta_3 = 0$ . (24)

Aus der Zustandsgleichung (7) folgt:

$$\Gamma_3 = -\frac{2}{3} \frac{C_2 \eta}{R T_{\infty}} (3 x^2 - 1). \quad (25)$$

\*) Im isothermen Fall ist längs der Rohrwand  $T = T_0 = T_{\infty}$ .

Die der Gleichung (16) entsprechende Differentialgleichung für  $\Psi_4$  lautet unter Beachtung von (23):

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[ (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} + 26(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} + 120 \right] \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_4 \right) \\ & = \frac{\varrho_\infty}{\eta} \left[ 20 \sqrt{1-x^2} \Phi_2 \Psi_3 + (1-x^2) \frac{d}{dx} \left( 10 \Phi_2 \Phi_3 - 2 \sqrt{1-x^2} \Psi_3 \frac{d\Phi_2}{dx} \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Die rechte Seite ergibt sich bei Berücksichtigung der Gleichungen (14), (19), (20) als Polynom 7. Grades in  $x$ . Wir suchen nun wieder mittels der Methode der Koeffizientenvergleichung ein partikuläres Integral der Differentialgleichung (26), wobei wir einen gegenüber (17) etwas modifizierten Ansatz verwenden müssen:

$$\left\{ \begin{aligned} & \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_4 \right)_{\text{part}} = \frac{C_2^3 \varrho_\infty}{9 \eta^3 x_0} [\beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4 + \beta_5 x^5 + \beta_7 x^7 \\ & \quad + (1-x^2) (\beta_6 x + \beta_8 x^3) \ln(1-x^2)] \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Die Lösung des homogenen Teiles der Differentialgleichung (26) kann wiederum durch Zerfallung des Differentialoperators 4. Ordnung gewonnen werden und lautet:

$$\left\{ \begin{aligned} & \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_4 \right)_{\text{homog.}} = (1-x^2) \frac{d}{dx} [C_4 P_2(x) + C'_4 P_4(x) \\ & \quad + C''_4 Q_2(x) + C'''_4 Q_4(x)] \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Dabei sind  $P_2, P_4$  die Legendreschen Polynome und  $Q_2, Q_4$  die zugehörigen Kugelfunktionen 2. Art. Zur Bestimmung der 4 Integrationskonstanten  $C_4 \dots C'''_4$  dienen

1. die Randbedingungen  $\Phi_4(x_0) = \Psi_4(x_0) = 0$

2. die Forderung der Stetigkeit für  $x = 1$ .

Wir wollen  $\Phi_4$  und  $\Psi_4$  hier nicht allgemein anschreiben, sondern später nur für  $\vartheta_0 \ll 1$ .

Wenn wir in (5a) Glieder mit  $1/r^5$  vergleichen, dann folgt unter Beachtung von (14), (19) und (20):

$$\left\{ \begin{aligned} \Pi_4 = - \frac{C_2^3 \varrho_\infty}{12 x_0} & [-3 x_0 + 4 x_0^3 + 6 x_0^5 + (6 - 18 x_0^2) x \\ & + (18 x_0 - 24 x_0^3) x^2 + (-10 + 30 x_0^2) x^3 - 9 x_0 x^4] \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Aus der Energiegleichung (6) sowie aus der in der Massengleichung (4) enthaltenen Beziehung

$$3 \left( \Phi_3 + \frac{1}{\varrho_\infty} \Gamma_3 \Phi_3 \right) = \frac{d}{dx} \left( \sqrt{1-x^2} \Psi_3 \right) \quad (30)$$

folgt:

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{d\Theta_4}{dx} \right] + 12 \Theta_4 = \frac{2}{\lambda} \eta C_2^3 [x_0^5 - 6 x_0^3 + (9 x_0^5 - 3) x^2 - x^4]. \quad (31)$$

Als Lösungen dieser inhomogenen Legendreschen Gleichung findet man:

a) für  $\left( \frac{d\Theta_4}{dx} \right)_{x=x_0} = 0$  (Adiabasie):

$$\left\{ \begin{aligned} \Theta_4 = \frac{\eta C_2^3}{12 \lambda (5 x_0^2 - 1)} & [(5 x_0^2 - 1) (3 - 4 x_0^2 - 12 x_0^4) + 12 x_0 (7 x_0^2 - 3) x \\ & + 18 (5 x_0^2 - 1) (2 x_0^2 - 1) x^2 \\ & + 20 x_0 (3 - 7 x_0^2) x^3 + 3 (5 x_0^2 - 1) x^4] \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

b) für  $\Theta_4(x_0) = 0$  (Isothermie)

$$\Theta_4 = \frac{\eta C_2^2}{12 \lambda (5 x_0^2 - 3 x_0)} \left[ \begin{aligned} & (-3 + 22 x_0^2 - 27 x_0^4) (5 x^2 - 3 x) \\ & + (3 - 4 x_0^2 - 12 x_0^4) (5 x_0^2 - 3 x_0) \\ & + (36 x_0^2 - 18) (5 x_0^2 - 3 x_0) x^2 + (15 x_0^2 - 9 x_0) x^4 \end{aligned} \right] \quad (33)$$

Aus der Zustandsgleichung folgt:

$$\Gamma_4 = \frac{\Pi_4}{R T_\infty} - \frac{\varrho_\infty}{T_\infty} \Theta_4. \quad (34)$$

In entsprechender Weise ließen sich alle weiteren Glieder der Reihenentwicklungen (10a) bis (10e) sowie die Gleichung der Stromlinien berechnen, wobei keine weiteren mathematischen Schwierigkeiten mehr auftreten können. Nur werden die Rechnungen immer umständlicher.

Wir wollen deshalb die bisherigen Ergebnisse auf ein so schwach konisches Rohr anwenden, daß die strenge Lösung durch die bisher berechneten Glieder für große  $r$  hinreichend genau dargestellt wird. Zunächst entwickeln wir alle Glieder der Reihen (10a), (10b), (10c), (10e) in MacLaurinsche Reihen für die Größen  $\vartheta$  und  $\vartheta_0$ .

Etwas langwierige Rechnungen liefern mit den weiter unten angegebenen Abkürzungen

$$w_r = K (1 - \xi^2) \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 - K \left( \frac{K a_0 \varrho_\infty}{\eta} \right) \frac{\vartheta_0}{18} (1 - 4,5 \xi^2 + 4,5 \xi^4 - \xi^6) \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 + K \left( \frac{K a_0 \varrho_\infty}{\eta} \right)^2 \frac{\vartheta_0^2}{11,2} (1 - 3,01 \xi^2 + 1,03 \xi^4 - 0,737 \xi^6 + 1,742 \xi^8 - 0,0295 \xi^{10}) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \dots \quad (35)$$

$$w_\vartheta = K \left( \frac{K a_0 \varrho_\infty}{\eta} \right) \frac{\vartheta_0^2}{36} (\xi - 2,25 \xi^3 + 1,5 \xi^5 - 0,25 \xi^7) \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 - K \left( \frac{K a_0 \varrho_\infty}{\eta} \right)^2 \frac{\vartheta_0^3}{11,2} (\xi - 1,505 \xi^3 + 0,343 \xi^5 - 0,182 \xi^7 + 0,349 \xi^9 - 0,005 \xi^{11}) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \dots \quad (36)$$

$$p = p_\infty - \frac{4}{3} \frac{\eta K}{a_0 \vartheta_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 - \frac{1}{4} K^2 \varrho_\infty \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \dots \quad (37)$$

$$\frac{dp}{dr} = \frac{4}{a_0^2} \frac{\eta K}{\vartheta_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \frac{K^2 \varrho_\infty}{r_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^5 + \dots$$

$$T = T_\infty - \frac{K^2 \eta}{\lambda} \left( \frac{2}{3} - \xi^2 + \frac{1}{2} \xi^4 \right) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \dots \quad (38)$$

(Adiabasie)

$$T = T_\infty - \frac{K^2 \eta}{\lambda} \left( \frac{1}{2} - \xi^2 + \frac{1}{2} \xi^4 \right) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \dots \quad (38a)$$

(Isothermie)

Dabei sind folgende Abkürzungen verwendet:

$$\xi = \vartheta / \vartheta_0$$

$r_0$  ist ein Vergleichsabstand von der Kegelspitze. Bei uns ist stets  $r \geq r_0$  angenommen  
 $a_0 = r_0 \vartheta_0$  ist der Rohrradius an der Stelle  $r = r_0$ .

$K$  ist eine statt  $C_2$  eingeführte Integrationskonstante.

Aus den Gleichungen (35) (36) ersieht man, daß die Geschwindigkeit der Gas-  
 teichen senkrecht zur Rohrachse sehr klein im Vergleich zur Geschwindigkeit in  
 Richtung der Rohrachse ist.

Bei  $\vartheta_0 > 0$  sieht man aus Gleichung (35), daß das für  $r \gg r_0$  gültige Parabel-  
 profil der Strömung sich mit abnehmendem  $r$  allmählich mehr abflacht, sich also  
 dem Profil der turbulenten Strömung nähert. Dieser Effekt hat jedoch mit dem  
 Instabilwerden der Strömung nichts zu tun. Auch ist er für  $\vartheta_0 \ll 1$  klein. Beson-  
 deres Augenmerk ist auf die Temperaturverteilung zu richten. Die Abkühlung  
 des Gases durch die Expansion überwiegt offensichtlich die Erwärmung durch die  
 innere Reibung. Man erkennt dies aus der Bildung des Mittelwertes:

$$\bar{T} = \int_0^1 T(\xi) d\xi = T_\infty - \frac{13}{30} \frac{K^2 \eta}{\lambda} \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \dots \quad (\text{Adiabasie}) \quad (39)$$

$$\bar{T} = \int_0^1 T(\xi) d\xi = T_\infty - \frac{8}{30} \frac{K^2 \eta}{\lambda} \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 + \dots \quad (\text{Isothermie}). \quad (39a)$$

Man könnte vielleicht annehmen, daß das nächste Glied  $\vartheta_5/r^5$  der Reihenent-  
 wicklung für  $T$ , bei dem auch der Einfluß des Konvektionsgleiches  $\rho c_p v \cdot \text{grad } T$   
 zu berücksichtigen ist, was bei  $\vartheta_4/r^4$  nicht der Fall ist, nicht zu vernachlässigen ist.

Eine genaue Untersuchung ergab jedoch, daß man  $\vartheta_5$  gegen  $\vartheta_4$  für  $r > r_0$  vernachlässigen kann. Bei Adiabasie muß dabei  $r \gg r_0$  sein; andernfalls treten  
 andere Entwicklungen an die Stelle von (38), (39), (40d) und (40f), die an den  
 Ergebnissen aber nichts ändern.

Man bemerkt weiterhin, daß für  $\vartheta_0 < 1$  im isothermen Fall die Temperatur-  
 verteilung in 1. Näherung gleichzeitig adiabatisch ist, da  $dT/d\xi = 0$  für  $\xi = 1$ .  
 Erst die höhere Näherung zeigt Abweichungen hiervon. Wichtig für Teil 2 ist die  
 Tatsache, daß die Mittelwerte für beide Fälle größenordnungsmäßig gleich sind.  
 Man kann übrigens auch die Formeln (38) und (38a) durch Reihenentwicklung nach  
 $\vartheta$  und  $\vartheta_0$  der Differentialgleichung (31) und einfache Integrationen direkt gewinnen.  
 Für die Temperaturverteilung bei Isothermie der Wand braucht man zur Bestim-  
 mung der dabei auftretenden Konstanten nur die Glieder der 1. Näherung selbst,  
 bei Adiabasie der Wand auch die der 2. Näherung. Wenn es einem nur auf die  
 Größenordnung der auftretenden Temperaturdifferenzen gegen  $T_\infty$  ankommt,  
 ist die Betrachtung des isothermen Falles bequemer.

Zur Erläuterung der bisherigen Rechnungen diene unter Zugrundelegung von  
 Luft ein Zahlenbeispiel:

$$p_\infty = 86,5 \text{ Torr}; T_\infty = 270^\circ \text{ K}$$

$$\eta = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}; \lambda = 2,343 \cdot 10^3 \text{ g cm s}^{-2} \text{ Grad}^{-1}$$

$$c_p = 9,90 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ Grad}^{-1}; R = 2,88 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ Grad}^{-1}$$

$$\rho_\infty = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}.$$

Die Rohrabmessungen seien:

$$\vartheta_0 = 10^{-4} \text{ (d. h. } 20,6''); r_0 = 7,5 \cdot 10^3 \text{ cm.}$$

Auf einer mittleren Meßstrecke ist das Rohr praktisch als zylindrisch anzusehen.

Der Rohrdurchmesser an der Stelle  $r = r_0$  ist 1,5 cm. Die Konstante  $K$  in  
 Gleichung (35) sei  $4000 \text{ cm s}^{-1}$ .

Damit erhalten wir aus den Gleichungen (35) bis (38a) mit  $\vartheta/\vartheta_0 = \xi$

$$w_r = 4000 \left[ (1 - \xi^2) \left( \frac{r_0}{r} \right)^2 - 0,0145 (1 - 4,5 \xi^2 + 4,5 \xi^4 - \xi^6) \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 + 0,0061 (1 - 3,01 \xi^2 + 1,03 \xi^4 - 0,737 \xi^6) + 1,742 \xi^8 - 0,030 \xi^{10} \right] \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 \text{ cm s}^{-1} \quad (40a)$$

$$w_\vartheta = 0,4 \left[ 0,0073 (\xi - 2,25 \xi^3 + 1,5 \xi^5 - 0,25 \xi^7) \left( \frac{r_0}{r} \right)^2 + 0,0061 (\xi - 3,01 \xi^3 + 1,03 \xi^5 - 0,737 \xi^7) + 1,742 \xi^9 - 0,030 \xi^{11} \right] \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 \text{ cm s}^{-1} \quad (40b)$$

$$p = 86,5 \left[ 1 - 0,105 \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 - 0,005 \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 \right] \text{ Torr} \quad (40c)$$

$$T_{\text{adlab}} = 270 \left[ 1 - 0,0043 \left( \frac{2}{3} - \xi^2 + \frac{1}{2} \xi^4 \right) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 \right]^\circ \text{ K} \quad (40d)$$

$$T_{\text{isoth}} = 270 \left[ 1 - 0,0043 \left( \frac{1}{2} - \xi^2 + \frac{1}{2} \xi^4 \right) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 \right]^\circ \text{ K} \quad (40e)$$

$$\varrho_{\text{adlab}} = 1,48 \cdot 10^{-4} \left[ 1 - 0,105 \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 + 0,0043 \left( -0,498 - \xi^2 + \frac{1}{2} \xi^4 \right) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 \right] \text{ g cm}^{-3} \quad (40f)$$

$$\varrho_{\text{isoth}} = 1,48 \cdot 10^{-4} \left[ 1 - 0,105 \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 + 0,0043 \left( -0,665 - \xi^2 + \frac{1}{2} \xi^4 \right) \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 \right] \text{ g cm}^{-3} \quad (40g)$$

Man sieht, daß die Strömungsgeschwindigkeit in Richtung senkrecht zur Rohrachse tatsächlich verschwindend klein ist. Aber auch in dem Ausdruck für die Geschwindigkeitskomponente  $w_r$  spielt das 1. Glied, das man aus der Massengleichung für  $\varrho = \text{const}$  und  $w_\vartheta = 0$  direkt erhalten kann, die wesentliche Rolle. Auffallend ist ferner, daß die Temperaturdifferenzen gegen  $T_\infty$  außerordentlich klein sind. Wie schon erwähnt, unterscheiden sich die adiabatische und der isotherme Fall nur unwesentlich.

Abschließend können wir feststellen, daß wir für die Strömung eines idealen Gases in einem sehr schwach konischen Rohr die Komponenten der Strömungsgeschwindigkeit (Gleichung (35) und (36)), den Druck (Gleichung (37)) und die Temperatur (Gleichung (38) bzw. (38a)) mit hinreichender Genauigkeit als Funktionen des Ortes berechnet haben. Die Dichte folgt aus der Zustandsgleichung (7). Damit haben wir die Möglichkeit, die innere Energie

$$u = c_v T + \text{const}$$

und die Entropie

$$s = c_p \ln \frac{T(r, \vartheta)}{T_\infty} - R \ln \frac{p(r, \vartheta)}{p_\infty} + \text{const} \quad (41)$$

als Funktionen des Ortes zu berechnen.

## 2. Angenäherte Formeln für die ideale turbulente quasistationäre Strömung eines idealen Gases in einem schwach konischen rotationsymmetrischen Rohr

Die Massengleichung lautet für eine instationäre Strömung allgemein:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \operatorname{div} w + w \cdot \operatorname{grad} \varrho = 0. \quad (42)$$

Durch zeitliche Mittelung folgt für eine quasistationäre Strömung:

$$\overline{\varrho \operatorname{div} w} + \overline{w \cdot \operatorname{grad} \varrho} = 0 \quad (42a)$$

(- soll stets zeitliche Mittelung bedeuten).

Wir können aus den Untersuchungen in Teil I im Falle sehr schwacher Konizität folgendes entnehmen:

1.  $\overline{w_\theta}$  ist verschwindend klein.

2. Die Abweichung der Dichte vom Werte  $\varrho_\infty$  hat keinen Einfluß auf diejenigen Glieder der Reihenentwicklungen für  $w_r$  und  $p$ , die einen merklichen Wert besitzen (vgl. die Gleichungen (14), (21) und (29) sowie das Zahlenbeispiel).

Wir können deshalb zur näherungsweisen Berechnung des Druck- und Temperaturverlaufes aber nur für diesen Zweck,

$$\operatorname{div} \bar{w} = 0 \quad (43)$$

$$\bar{w}_r = W(\xi) \left( \frac{r_0}{r} \right)^2 \quad (44)$$

setzen.

Auf die Frage nach dem Geschwindigkeitsprofil, also nach dem Verlauf von  $W(\xi)$  wollen wir erst weiter unten eingehen. Wir brauchen zunächst nur die über den Querschnitt und zeitlich gemittelte Strömungsgeschwindigkeit  $W$

$$W = W_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^2. \quad (45)$$

Zur näherungsweisen Berechnung des Druckverlaufes wenden wir die Blasius'sche Formel<sup>10)</sup>

$$\frac{\Delta p}{l} = 0,06652 \frac{\eta^{1/4} \varrho^{3/4} W^{7/4}}{a^{5/4}} \quad (46)$$

( $a$  = Rohrradius;  $l$  = Rohrlänge)

auf ein Rohrstück der Länge  $dr$  an, das wir natürlich zylindrisch annehmen können. Wir setzen, wie soeben begründet,  $\varrho = \varrho_\infty$  und beachten, daß aus geometrischen Gründen

$$a = a_0 \frac{r}{r_0} \quad (47)$$

ist. Mit (45) und (47) ergibt sich aus (46)

$$\frac{dp}{dr} = 0,06652 \frac{\eta^{1/4} \varrho_\infty^{3/4} W_0^{7/4}}{a_0^{5/4}} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{13/4}. \quad (48)$$

Hieraus folgt der Druckverlauf:

$$p = p_\infty - 0,01773 \frac{\eta^{1/4} \varrho_\infty^{3/4} W_0^{7/4} r_0}{a_0^{5/4}} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{13/4}. \quad (49)$$

Wir wollen jetzt den Temperaturverlauf näherungsweise berechnen:

Zunächst schreiben wir den Energiesatz in der Form:

$$c_p \varrho \frac{\partial T}{\partial t} + c_p \varrho w \cdot \operatorname{grad} T - \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) + p \operatorname{div} w = \varepsilon.$$

<sup>10)</sup> Vgl. etwa Handb. d. Exp.-Phys. Bd. IV, Teil 4, Artikel Schiller, S. 76 Gl. (62a).



Dabei ist  $\varepsilon$  die Energiedissipation.

Mit Hilfe der Massengleichung (42), der Zustandsgleichung sowie der Beziehung  $c_p - c_v = R$  können wir den Energiesatz umformen in:

$$(42) \quad c_p \varrho \frac{\partial T}{\partial t} + c_p \varrho \mathbf{v} \cdot \text{grad } T - \frac{\partial p}{\partial t} - \text{div} (\lambda \text{ grad } T) = \varepsilon + \mathbf{v} \cdot \text{grad } p. \quad (50a)$$

(42a) Wir zerlegen die einzelnen Größen folgendermaßen in ihre zeitlichen Mittelwerte und in ihre Schwankungen

$$\mathbf{v} = \overline{\mathbf{v}} + \mathbf{v} \quad (51)$$

$$\overline{\mathbf{v}} = \overline{\mathbf{v}}; \mathbf{v} = 0 \quad (51a)$$

$$T = T_m + T_s \quad (52)$$

$$\overline{T} = T_m; \overline{T_s} = 0 \quad (52a)$$

$$p = p_m + p_s \quad (53)$$

$$\overline{p} = p_m; \overline{p_s} = 0 \quad (53a)$$

$$\varrho = \varrho_m + \varrho_s \quad (54)$$

$$(43) \quad \overline{\varrho} = \varrho_m; \overline{\varrho_s} = 0. \quad (54a)$$

(44) Damit gehen wir in Gleichung (50a) ein und mitteln über die Zeit

$$\left. \begin{aligned} c_p \varrho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} + c_p (\varrho_m \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } T_m + \varrho_m \mathbf{v} \cdot \text{grad } T_s + \varrho_s \mathbf{v} \cdot \text{grad } T_m \\ + \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } T_s) - \text{div} (\lambda \text{ grad } T_m) = \overline{\varepsilon} + \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } p_m + \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } p_s \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

(45) Näherungsweise ist  $\varrho_m \sim \varrho_\infty$ . Man kann mit Hilfe der Massen- und Kräftegleichungen sowie der Beziehungen (51) bis (54a) zeigen, daß nur die folgenden Glieder von (55) wesentlich sind:

$$(46) \quad c_p \varrho_\infty \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } T_m + c_p \varrho_\infty \mathbf{v} \cdot \text{grad } T_s - \lambda \Delta T_m = \overline{\varepsilon} + \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } p_m. \quad (55a)$$

Wir wollen nun die einzelnen Glieder dieser Gleichung gesondert betrachten:

(47) 1.  $c_p \varrho_\infty \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } T_m$  stellt die Quelldichte des Wärmestromes durch Konvektion infolge der Hauptbewegung dar. Daher ist

$$c_p \varrho_\infty \overline{\mathbf{v}} \cdot \text{grad } T_m = -c_p \varrho_\infty W(\xi) \left( \frac{r_0}{r} \right)^2 \frac{\partial T_m}{\partial r}. \quad (56)$$

(47) 2.  $c_p \varrho_\infty \mathbf{v} \cdot \text{grad } T_s$  bedeutet im wesentlichen die Quelldichte des Wärmestromes durch Konvektion zufolge der Nebenbewegung; denn wir können

$$(48) \quad \text{div} (c_p \varrho_\infty \mathbf{v} T_s) \quad (57)$$

dafür schreiben, weil näherungsweise

$$\text{div } \mathbf{v} \sim 0 \quad (57a)$$

(49) ist. Da die exakte Theorie der idealen turbulenten Strömung noch nicht existiert, müssen wir, um wenigstens die Temperaturverteilung angenähert zu erhalten, eine Annahme über den turbulenten Wärmeaustausch nach (57) machen. Wir gehen zu diesem Zweck vom turbulenten Impulsaustausch aus. Für die „turbulente“ Schubspannungskomponente  $(\tau_{rs})_{\text{turb}}$  gilt, wenn wir ein Rohrstück  $dr$  als zylindrisch betrachten:

$$(52a) \quad (\tau_{rs})_{\text{turb}} = \varrho A \frac{1}{r} \frac{\partial \overline{w_r}}{\partial \theta}. \quad (58)$$

$A$  ist ein sog. Austauschkoeffizient. Kurven, die Meßergebnisse von Nikuradse wiedergeben <sup>11)</sup>, können wir durch folgende Formel interpolieren:

$$A = \frac{a W_{\max}}{2} (1 + 17 \xi - 18 \xi^2) \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \quad (58a)$$

( $a$  = Rohrradius,  $W_{\max}$  = Maximum von  $W(\xi)$ )

Streng genommen gilt die Formel für  $\xi = 0$  nicht, denn hier sollte  $dA/d\xi = 0$  sein. Aber der Fehler ist vernachlässigbar klein. Wir schreiben nun für den Wärmestrom durch turbulenten Austausch:

$$- \lambda \text{ grad } T_m. \quad (59)$$

Analog der aus der kinetischen Gastheorie folgenden Beziehung zwischen Impuls- und Wärmeaustausch

$$\lambda = 1,4 c_p \eta \quad (\text{für Luft})$$

setzen wir

$$\lambda = 1,4 c_p \varrho A. \quad (59a)$$

Mit (58a), (47) und (59) erhalten wir schließlich

$$c_p \varrho v \cdot \text{grad } T_s = \text{div} \left[ -0,7 c_p \varrho_{\infty} a_0 W_{\max} \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 (1 + 17 \xi - 18 \xi^2) \text{ grad } T_m \right] \quad (60)$$

### 3. Das Glied

$$- \text{div} (\lambda \text{ grad } T_m) = - \lambda \Delta T_m$$

bedeutet natürlich die Quelldichte des Wärmestromes infolge reiner Wärmeleitung.

4. Das Glied  $\mathfrak{B} \cdot \text{grad } p_m$  stellt, weil  $\mathfrak{B}$  und  $\text{grad } p_m$  entgegengesetzt gerichtet sind, die Wärmemenge dar, die im Volumenelement des Gases infolge der Expansion in äußere Arbeit verwandelt wird. Es ist

$$\mathfrak{B} \cdot \text{grad } p_m = - W(\xi) \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \frac{dp}{dr}. \quad (62)$$

Wir müssen jetzt etwas über das Geschwindigkeitsprofil aussagen. Wir machen zunächst die Annahme, die nur zur Berechnung der Temperaturverteilung dienen soll, daß das Geschwindigkeitsprofil in unserer zu kleinen Reynoldsschen Zahlen  $Re$  hin extrapolierten turbulenten Strömung von  $Re$  unabhängig sein soll. Die Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitsprofile von  $Re$  bezieht sich stets auf Änderungen von  $Re$  um ganze Größenordnungen. Gebelein <sup>12)</sup> gibt nun einen geschlossenen Ausdruck für den Geschwindigkeitsverlauf über den Querschnitt eines Kreisrohres an, der die Prandtl-Kármánsche Wandturbulenz und die Messungen von Nikuradse in größerem Wandabstand richtig wiedergibt. Aber diese Formel ist für unsere Zwecke wegen ihrer Umständlichkeit wenig geeignet. Wir wählen deshalb das Gesetz

$$W(\xi) = W_{\max} (1 - \xi^4) = \frac{3}{2} W_0 (1 - \xi^4). \quad (63)$$

Diese Formel stellt zwar in der Rohrmitte das Geschwindigkeitsprofil nur unvollkommen dar. Bildet man jedoch den Mittelwert der Neigung, den das nach Gebelein berechnete Geschwindigkeitsprofil zwischen  $Re = 1500$  und  $2000$  an

<sup>11)</sup> Handbuch d. Experimentalphysik, Band IV, Teil 4, Artikel Schiller S. 100.

<sup>12)</sup> Gebelein a. a. O. S. 126, Gl. (43).

der Wand besitzt, so stimmt dieser mit der aus Gleichung (63) folgenden überein. Das ist deshalb wichtig, weil gerade in Wandnähe die innere Reibung des Gases infolge der Hauptbewegung besonders groß ist. In der Rohrmitte ist sowohl nach der Gebeleinschen wie nach unserer Formel dieser Anteil der Energiedissipation klein. Es sei hinzugefügt, das wir hier sicherlich eine etwas größere Energiedissipation erhalten als tatsächlich vorhanden ist. Der Einfluß der Glieder auf der rechten Seite der Gleichung (55) ist daher kleiner als wir es hier annehmen.

5.  $\bar{\varepsilon}$  ist die zeitlich gemittelte Energiedissipation. Sie zerfällt in zwei Anteile:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\eta}{r^2} \left( \frac{\partial \bar{w}_r}{\partial \theta} \right)^2 + \varepsilon'. \quad (64)$$

$\varepsilon'$  ist die durch die turbulente Nebenbewegung verursachte Dissipation. Wir machen für  $\varepsilon'$  den Ansatz:

$$\varepsilon' = 2 \eta \alpha(r) \frac{1}{a_0^2} v'^2. \quad (65)$$

Dabei ist  $\alpha$  eine noch zu bestimmende Funktion von  $r$ .  $v'^2$  ist das Quadrat einer Vergleichsgeschwindigkeit, über die wir eine Annahme machen müssen.

G. I. Taylor<sup>13)</sup> hat die Frage der Verteilung der Energiedissipation über den Querschnitt eingehend diskutiert. Unser Ansatz ist eine auf unseren Fall zugeschnittene Übertragung seiner Ergebnisse. Wir interpolieren seine Kurven durch:

$$\left( \frac{v'}{w_r} \right)^2 = (7 + 25 \xi^2) \frac{v^{*2}}{W_{\max}^2}. \quad (66)$$

Dabei ist  $v^*$  die sogen. Schubspannungsgeschwindigkeit. Für diese gilt:

$$v^{*2} = \frac{\tau_0}{\varrho} \quad (66a)$$

$\tau_0$  ist die gesamte Schubspannungskomponente  $\tau_{r\theta}$  an der Rohrwand. Aus der Gleichgewichtsbedingung für die Kräfte an einem Gaszylinder vom Querschnitt  $a^2 \pi$  und der Länge  $dr$  folgt

$$\tau_0 = \frac{a}{2} \frac{dp}{dr}. \quad (67)$$

Die Gleichungen (66), (67), (63) und (47) liefern

$$v'^2 = (7 + 25 \xi^2 - 14 \xi^4 - 50 \xi^6 + 7 \xi^8 + 25 \xi^{10}) \frac{a_0}{2 \ell_\infty} \frac{r}{r_0} \frac{dp}{dr}. \quad (68)$$

Weiterhin ist

$$\frac{\eta}{r^2} \left( \frac{\partial \bar{w}_r}{\partial \theta} \right)^2 = \frac{12 \eta}{a_0^2} W_0^2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \xi^8. \quad (69)$$

Wir erhalten als Energiedissipation:

$$\bar{\varepsilon} = \eta \left[ \frac{12}{a_0^2} W_0^2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \xi^8 + \alpha \frac{1}{a_0 \ell_\infty} \frac{dp}{dr} (7 + 25 \xi^2 - 14 \xi^4 - 50 \xi^6 + 7 \xi^8 + 25 \xi^{10}) \right]. \quad (70)$$

Nun gilt nach einem von H. A. Lorentz<sup>14)</sup> abgeleiteten Satz, der im Rahmen unserer Näherung gleichfalls anwendbar ist:

$$2 \int_0^1 \xi \bar{\varepsilon} d\xi = W_0^2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^2 \frac{dp}{dr}. \quad (71)$$

<sup>13)</sup> G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) 151, 455 (1935).

<sup>14)</sup> H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik, Band I, S. 70, Leipzig u. Berlin 1907.

Wendet man diese Beziehung auf (70) an, so kann man in einfacher Weise die Funktion  $\alpha$  bestimmen. Nach einiger elementarer Zwischenrechnung folgt unter Verwendung der Druckformel (48):

$$\begin{aligned} 23 \cdot \text{grad } p_m + \bar{\varepsilon} = & \frac{1,14 \eta W_0^2}{a_0^3} \left( \frac{r_0}{r} \right)^4 (-7 - 25 \xi^2 + 14 \xi^4 + 81,6 \xi^6 - 7 \xi^8 - 25 \xi^{10}) \\ & + 0,0042 \sqrt[4]{\frac{\eta \varrho_{\infty}^3 W_0^3}{a_0}} \frac{W_0}{a_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{27/4} \cdot \\ & \cdot (-9,7 + 50 \xi^2 - 4,3 \xi^4 - 100 \xi^6 + 14 \xi^8 + 50 \xi^{10}) \end{aligned} \quad (72)$$

Wir können jetzt unsere in 1. bis 5. gewonnenen Ausdrücke in die Energiegleichung (55a) eintragen. Wir ersetzen gleich alle  $\frac{\partial}{\partial \vartheta}$  durch  $\frac{1}{\vartheta_0} \frac{\partial}{\partial \xi}$ , entwickeln alle Ausdrücke nach Potenzen von  $\vartheta_0$  und vernachlässigen alle Glieder, die  $\vartheta_0$ ,  $\vartheta_0^2$  usw. als Faktor enthalten. So finden wir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \left( \xi + 17 \xi^3 - 18 \xi^5 + \delta \xi \frac{r}{r_0} \right) \frac{\partial T}{\partial \xi} \right] \\ = \frac{1,086 W_0 \eta}{c_p \varrho_{\infty} a_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 (7 \xi + 25 \xi^3 - 14 \xi^5 - 81,6 \xi^7 + 7 \xi^9 + 25 \xi^{11}) \\ + 0,004 \sqrt[4]{\frac{\eta W_0^3}{a_0 \varrho_{\infty}}} \frac{W_0}{c_p} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{15/4} (9,7 \xi - 50 \xi^3 + 4,3 \xi^5 + 100 \xi^7 - 14 \xi^9 - 50 \xi^{11}) \end{aligned} \quad (73)$$

mit

$$\delta = \frac{\lambda}{1,05 c_p \varrho_{\infty} a_0 W_0} \quad (73a)$$

Für die im Rahmen unserer Untersuchung überhaupt in Betracht kommenden Zahlenwerte ist

$$\delta < 1. \quad (73b)$$

Elementare Integrationen liefern

$$\begin{aligned} T = T_{\infty} - 10^{-3} \cdot \frac{W_0 \eta}{c_p \varrho_{\infty} a_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^3 (12,5 \xi^{10} + 13,1 \xi^8 + 20,1 \xi^6 + 22,6 \xi^4 \\ - 75,3 \xi^2 - 84 \xi^0 - 140,5 \xi^4 - 183,7 \xi^6 - 89,5 \xi^8 - 200 \xi^{10} \\ + 705 + 11,1 \ln \frac{1 + 18 \xi}{19}) - \\ - 3,7 \cdot 10^{-3} \sqrt[4]{\frac{\eta W_0^3}{a_0 \varrho_{\infty}}} \frac{W_0}{c_p} \left( \frac{r_0}{r} \right)^{15/4} (-25 \xi^{10} - 26,2 \xi^8 - 40,1 \xi^6 \\ - 45,1 \xi^4 + 72,2 \xi^2 + 78,4 \xi^0 + 109,2 \xi^4 + 145 \xi^6 - 157,5 \xi^8 \\ - 274 \xi + 163,1 + 15,2 \ln \frac{1 + 18 \xi}{19}) + \\ + \frac{1,5 W_0 \eta}{c_p \varrho_{\infty} a_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^2 \delta [\ln(1 + 0,053 \delta (r/r_0) - \xi) - \ln 0,0534 (r/r_0)] \\ + \text{vernachlässigbare Glieder.} \end{aligned} \quad (74)$$

Die Ableitung von Gleichung (74) gilt nur für  $\delta r/r_0 \ll 1$ . Für  $r \rightarrow \infty$  ist die reine Wärmeleitung in etwas anderer Weise zu berücksichtigen, was aber nur zu Gliedern führt, die wie  $1/r^4$  und stärker verschwinden.

Wir haben uns auf den im 1. Teil besprochenen isotherm- fast adiabatischen Fall beschränkt, weil die Berechnung der Integrationskonstanten im Falle

der strengen Adiabasis nur durch ein Eingehen auf Glieder mit  $\theta_0^3$  möglich ist. Das ist aber hier nicht zu erreichen, da die einzelnen Glieder der Energiegleichung nur in 1. Näherung bestimmt werden konnten. Wir berufen uns daher auf die in Teil I gefundene recht gute Übereinstimmung der beiden Temperaturverteilungen. Das Zahlenbeispiel am Schluß des 1. Teiles gibt hier folgendes Bild, wobei ein über  $\xi$  gemittelter  $T$ -Wert angeschrieben ist:

$$p = 86,5 [1 - 0,153 (r_0/r)^{1/2}] \text{ Torr} \quad (75a)$$

$$T = 270 [1 - 2,7 \cdot 10^{-7} (r_0/r)^3 - 2,5 \cdot 10^{-8} (r_0/r)^{1/2}] ^\circ \text{ K.} \quad (75b)$$

Man bemerkt, daß die Temperaturdifferenzen gegen  $T_\infty$  noch viel kleiner sind, als im laminaren Fall.

Damit sind auch im Fall der idealen turbulenten Strömung oberhalb und unterhalb von  $Re_{kr}$  durch (49) und (74) Druck und Temperatur als Funktionen des Ortes hinreichend genau bekannt, so daß sich innere Energie und Entropie ermitteln lassen.

### 3. Berechnung des Entropieverlaufes für die laminare und ideale turbulente Strömung und Ermittlung der kritischen Reynoldsschen Zahl

In Teil 1 und 2 haben wir die Grundlagen für die Berechnung des Entropieverlaufes gewonnen. In Gleichung (41) für die Entropie eines idealen Gases können wir die Konstante gleich Null setzen, da es nur auf die Differenz zwischen der Entropie im laminaren und turbulenten Fall ankommt und da diese Entropien für  $r \rightarrow \infty$ , gleich groß sein müssen. Wir haben nun nach Gleichung (41) für das Zahlenbeispiel ((40c), (40e), (75a), (75b)) den Entropieverlauf für die beiden Strömungen ermittelt. Dabei wurde zunächst einmal über die Temperatur der Querschnitte gemittelt, weil die Unterschiede, die infolge der Abhängigkeit der Temperatur

von  $\theta$  auftreten, unmerklich klein sind. Beim Vergleich der Gleichungen (40e) und (75b) für den Temperaturverlauf mit den Gleichungen (40c) und (75a) für den Druckverlauf zeigt sich, und das ist von größter Bedeutung, daß die relativen Temperaturänderungen im Gas längs des Rohres so klein gegenüber den relativen Druckänderungen sind, daß sie auf den Entropieverlauf keinen merklichen Einfluß haben. Dies war jedoch keineswegs vorauszusehen, sondern wurde erst durch die genauen Lösungen erschlossen.

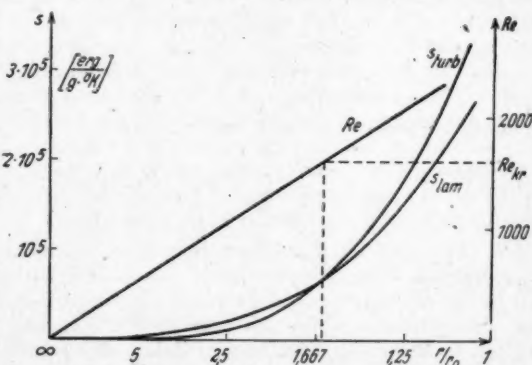


Abb. 2. Mittlere Entropie und Reynoldssche Zahl der laminaren und der idealen turbulenten Strömung von Luft im schwach konischen Rohr.  $\theta_0 = 10^{-4}$ ;  $a_0 = 0,75$  cm;  $p_\infty = 86,5$  Torr;  $T_\infty = 270^\circ \text{ K}$

Es ist auch noch darauf hinzuweisen, daß der Ausdruck für die Entropie zwar grundsätzlich durch die ortsabhängige Strömung beeinflusst wird, daß aber, wie Enskog<sup>15)</sup> gezeigt hat, bei den bei uns vorkommenden Strömungsgeschwindigkeiten die anzubringende Korrektur zu vernachlässigen ist. Das Ergebnis der punktweisen Berechnung des Entropieverlaufes für die beiden Strömungsfälle zwischen  $r/r_0 = \infty$  und  $r/r_0 = 1$  ist in Abb. 2 dargestellt.

Die mittlere Reynoldssche Zahl

$$Re = \frac{\rho}{\eta} 2 a_0 2 \int_0^1 \bar{w}_r \xi d\xi$$

wurde gleichfalls punktweise berechnet und in Abb. 2 eingetragen. Man sieht, daß sich die beiden Kurven für die Entropien etwa bei der Reynoldsschen Zahl  $Re = 1600$  schneiden, die von der experimentell bestimmten kritischen Reynoldsschen Zahl  $Re_{kr} = 2000$  nicht stark abweicht. Oberhalb des Schnittpunktes ist die Entropie für die ideale turbulente Strömung größer als für die laminare Strömung, während unterhalb des Schnittpunktes die Entropie für die laminare Strömung die größere ist. Unterhalb  $Re_{kr}$  (des Schnittpunktes) ist also die laminare Strömung die thermodynamisch berechnete, oberhalb  $Re_{kr}$  dagegen die ideale turbulente Strömung.

Da man es im vorliegenden Fall nicht mit einem statischen, sondern mit einem stationären (bzw. quasistationären) Zustand zu tun hat, konnte man zweifeln, ob der Wert der Entropie selbst oder die Änderungsgeschwindigkeit der Entropie maßgebend ist. Aus der schon erwähnten Feststellung Enskogs folgt aber schon, daß sich in unserem Fall die Zustände hinsichtlich der Entropie nur unmerklich von statischen Zuständen unterscheiden. Aus Abb. 2 folgt auch, daß die Stelle, wo  $ds/dr$  für die beiden Strömungsarten denselben Wert hat, von  $Re_{kr}$  weit entfernt ist. Man benötigt in unserem Fall also nicht Betrachtungen, wie sie M. Kohler<sup>16)</sup> für Nichtgleichgewichtsvorgänge kürzlich angestellt hat. Man überzeugt sich auch leicht, daß die Folgerungen aus der Meixnerschen Theorie der irreversiblen Prozesse<sup>17)</sup> in unserem Fall erfüllt sind.

Es ist also zulässig, in unserem Fall, wie wir es taten, das Entropieprinzip in der für statische Fälle gültigen Form anzuwenden.

Wir haben in Teil 1 und 2 gesehen, daß die Temperaturänderungen gegenüber  $T_\infty$  nur sehr gering sind. Sie haben also auf die Strömungsgeschwindigkeit und die Druckverteilung nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluß. Die Berechnung des Druckverlaufes wollen wir aber nochmals genauer durchführen. In Teil 1 wurden die Reihen für  $p$  und  $w$  vor Gliedern abgebrochen, die der geringen Dichteänderung Rechnung tragen, da sie für die untersuchten Fälle von  $r/r_0$  klein werden. Wir wollen uns hier von dieser Vernachlässigung unabhängig machen, indem wir mit  $T = \text{const}$  setzen:

$$\varrho = p(\varrho_\infty/p_\infty). \quad (76)$$

Nennen wir die zeitlich und über den Querschnitt gemittelte Strömungsgeschwindigkeit jetzt  $V$ , so folgt streng aus der Massengleichung im laminaren

<sup>15)</sup> D. Enskog, Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen, I, Uppsala 1917.

<sup>16)</sup> M. Kohler, Behandlung von Nichtgleichgewichtsvorgängen mit Hilfe eines Extremalprinzips. Vortrag auf der Physiker-Tagung in Göttingen 1947 (Erscheint demnächst in der Zeitschrift für Physik).

<sup>17)</sup> J. Meixner, Z. physik. Chem. (B) 53, 235 (1943).



und turbulenten Fall:

$$\varrho V = \varrho_0 V_0 (r_0/r)^2. \quad (77)$$

Verbindet man Gleichung (77) mit Gleichung (76), so folgt:

$$V = \frac{\varrho_0 V_0 p_\infty}{\varrho_\infty p} (r_0/r)^2. \quad (78)$$

In Teil I haben wir gesehen, daß die Glieder  $w \cdot v \cdot w$  den Faktor  $\theta_0$  enthalten. Daher können wir einfach das Poiseuillesche Gesetz auf ein schwach konisches Rohrstück der Länge  $dr$  anwenden, wenn wir noch für den Rohrradius an der Stelle  $r$  die schon früher oft gebrauchte Beziehung  $a = a_0 r/r_0$  benutzen:

$$\left(\frac{dp}{dr}\right)_{\text{lam}} = \frac{8 \eta V}{a_0^2} (r_0/r)^2. \quad (79)$$

Mit Gleichung (78) wird daraus eine einfach separierbare Differentialgleichung für  $p$ , die nach Integration folgendes liefert:

$$p_{\text{lam}} = \sqrt{p_\infty^2 - \frac{16 \eta \varrho_0 V_0 p_\infty r_0}{2 \varrho_\infty a_0^2} (r_0/r)^2}. \quad (80)$$

Im Fall der idealen Turbulenz verwenden wir eine Widerstandsformel, die im Gebiet kleiner Reynoldsscher Zahlen genauer ist als die von Blasius. Diagramme, die die Abhängigkeit des Widerstandsbeiwertes von der Reynoldsschen Zahl nach Meßergebnissen von Saph und Schoder, sowie von Stanton und Pannell<sup>18)</sup> wiedergeben, zeigen für  $Re = 4000$ , jedoch noch oberhalb des charakteristischen Abfalles auf den der laminaren Strömung entsprechenden Wert, systematische Abweichungen vom Blasius'schen Gesetz. Folgende Widerstandsformel scheint die Meßergebnisse am besten darzustellen:

$$\frac{\Delta p}{l} = \frac{1}{2} \varrho V^2 \cdot \frac{1}{D} \cdot 0,153 \left( \frac{\eta}{\varrho V D} \right)^{1/4}. \quad (81)$$

( $D$  = Rohrdurchmesser,  $l$  = Rohrlänge).

Angewandt auf ein schwach konisches Rohrstück der Länge  $dr$  liefert Gleichung (81) mit (77) und (78):

$$\left(\frac{dp}{dr}\right)_{\text{turb}} = 0,0765 \frac{p_\infty \varrho_0^2 V_0^2}{p \varrho_\infty^2 a_0} \left( \frac{\eta}{\varrho_0 V_0^2 a_0} \right)^{1/4} (r_0/r)^{13/4}. \quad (82)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung ergibt:

$$p_{\text{turb}} = \sqrt{p_\infty^2 - 0,01997 \frac{p_\infty \varrho_0^2 V_0^2 r_0}{\varrho_\infty a_0} \left( \frac{\eta}{\varrho_0 V_0^2 a_0} \right)^{1/4} (r_0/r)^{13/4}}. \quad (83)$$

Der Schnittpunkt der Entropiekurven sei bei  $r = r_{kr}$ . Aus

$$-R \ln (p/p_\infty)_{\text{lam}} = -R \ln (p/p_\infty)_{\text{turb}} \quad (84)$$

folgt:

$$0,01997 \varrho_0 V_0 \left( \frac{\eta}{\varrho_0 V_0^2 a_0} \right)^{1/4} (r_0/r_{kr})^{13/4} = \frac{16 \eta}{3 a_0}. \quad (85)$$

Hieraus erhält man:

$$\left( \frac{\varrho_0 V_0^2 a_0}{\eta} \cdot \frac{r_0}{r_{kr}} \right)^{1/4} = 534. \quad (86)$$

Mit Gleichung (77) sowie  $a = a_0 (r/r_0)$  wird

$$\left( \frac{\varrho V^2 a}{\eta} \right)_{kr} = Re_{kr} = 1900. \quad (87)$$

Die Übereinstimmung des so berechneten Wertes von  $Re_{kr}$  mit den experimentellen Werten ist besser, als wir es erwartet hatten. Das liegt an den sehr sorg-

<sup>18)</sup> Vgl. Handb. d. Experimentalphys. Bd. IV, Teil 4 Artikel Schiller, S. 75 u. 77.

fältigen Messungen der genannten Autoren über das Widerstandsgesetz. Mit unserer Ableitung ist gezeigt, daß man vom extrapolierten Widerstandsgesetz für die ideale turbulente Strömung auf  $Re_{kr}$  schließen kann. Es handelt sich dabei aber nicht um eine wirkliche Berechnung von  $Re_{kr}$  mit Hilfe des Entropieprinzips; denn man erhielte denselben Wert für  $Re_{kr}$ , wenn man statt  $s_{lam} = s_{turb}$  ansetzte  $p_{lam} = p_{turb}$  für  $Re = Re_{kr}$ . Die durch Abb. 2 gegebene Feststellung über die thermodynamische Berechtigung der laminaren und idealen turbulenten Strömung unterhalb und oberhalb von  $Re_{kr}$  dagegen ist nur mit Hilfe des Entropieprinzips möglich. Es sei auch betont, daß der Schnittpunkt der Kurven in Abb. 2 auch bei  $Re_{kr} = 1900$  liegen würde, falls man für die Ermittlung der Kurven das genauere, vorstehend benutzte, Widerstandsgesetz für die ideale turbulente Strömung verwendet hätte.

Es bleibt also, wie wir wiederholt betont haben, als weitere Aufgabe die exakte Lösung der phänomenologischen Grundgleichungen für die ideale turbulente Rohrströmung. Unter allen möglichen Lösungen der gaskinetischen Grundgleichungen wird man durch das Entropieprinzip die der idealen Turbulenz entsprechende thermodynamisch berechtigte Lösung auswählen können. Dann wird auch eine rein theoretische Berechnung von  $Re_{kr}$  möglich sein.

### Schluß

Es drängt sich die Frage auf, wie es zu erklären ist, daß nach den experimentellen Ergebnissen die kritische Reynoldssche Zahl für Rohrströmung einen universellen Wert für alle Gase und Flüssigkeiten hat. Wollte man zunächst die kritische Reynoldssche Zahl für die ideale turbulente Rohrströmung einer Flüssigkeit auf dem von uns eingeschlagenen Wege mit Hilfe des Entropieprinzips bestimmen, so müßte man eine genügend genaue Zustandsgleichung für die Flüssigkeit haben, da z. B. ohne Berücksichtigung der Kompressibilität eine zuverlässige Berechnung des Entropieverlaufs nicht möglich erscheint. Mit einer brauchbaren Zustandsgleichung könnten die den unserigen analogen Berechnungen wohl durchgeführt werden<sup>19)</sup>. Natürlich müßte etwas Entsprechendes auch für andersartige Gase als das von uns zugrunde gelegte ideale Gas gelten.

Eine weitere Frage ist, wie die Verhältnisse liegen, falls man es nicht mit Rohrströmung, sondern mit andersartigen Strömungen zu tun hat. Grundsätzlich müssen sich unsere Überlegungen natürlich auch bei andersartigen Strömungen anwenden lassen. Aber beim Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Werten wird besonders darauf zu achten sein, ob bezüglich der Eindeutigkeit und Reproduzierbarkeit des Vorganges ein ähnlich einfacher Fall vorliegt, wie wir ihn bei der „idealen“ turbulenten Strömung im Rohr bei genügend langen Anlauf- und Auslaufstrecken voraussetzten.

Das Erscheinen unserer Arbeit in dem Planck-Gedenkheft drängt zu der Feststellung, daß ihr Inhalt ein neuer Beweis dafür ist, wie recht Planck hatte, wenn er der Ansicht war, daß bei allen physikalischen, in der Natur vorkommenden und daher nie völlig reversiblen Vorgängen zu ihrem vollen Verständnis die Berücksichtigung der Entropie erforderlich sei.

<sup>19)</sup> Inzwischen angestellte Überlegungen haben ergeben, daß unsere Rechnungen sich auch für Flüssigkeiten durchführen lassen.

München, Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1948.)

# Elektrischer Widerstand, magnetische Widerstandsänderung und Hall-Effekt der Alkalimetalle

Von Eduard Justi

Mit 8 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

An Proben von Alkalimetallen bisher nicht verfügbarer Reinheit, die zudem sorgfältig entgast waren, wurden Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei  $H = 0$ , Messungen der Beeinflussung des elektrischen Widerstandes durch magnetische Längs- und Querfelder bis über 40000 Gauß, sowie Messungen des Halleffektes im Bereich zwischen Zimmertemperatur und  $0,73^\circ$  abs durchgeführt.

Der Widerstand des reinsten Na, der am He-Siedepunkt nur noch  $0,244\%$  des Eispunktwiderstandes beträgt, fällt bei Abkühlung auf  $0,73^\circ$  abs auf  $0,17\%$ . Ähnlich nimmt das Widerstandsverhältnis einer reinen K-Probe bei Abkühlung von  $4,22^\circ$  auf  $0,77^\circ$  von  $r_T = 0,475\%$  auf  $0,056\%$  ab. Es erscheint als möglich, daß es sich hierbei um Anzeichen beginnender Supraleitung handelt. Rb und Cs zeigen im He-Siedebereich ebenfalls noch einen geringen Widerstandsabfall.

In der Meßgenauigkeit der magnetischen Widerstandsänderungen der Alkalien wurden solche Fortschritte erzielt, daß diese nunmehr in Abhängigkeit von  $T$  und  $H$  zuverlässig festgelegt werden konnten; die relativen Widerstandsänderungen erreichen bei Na  $50\%$ . Nach Kohler werden die gemessenen  $\Delta \varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$  als Funktion des Quotienten Feldstärke/reduziertes Widerstandsverhältnis  $H/(R_T/R_0)$  dargestellt. Dabei ergibt sich, daß alle gemessenen Widerstandsänderungen für alle Alkalien in einem bandförmigen Bereich liegen, der sich als untere Begrenzung an das ähnliche Band für die reinen Metalle der ungeradzahligen Gruppen des Periodischen Systems anschmiegt. Die Höhe dieses Bandes, in dem sämtliche Metalle enthalten sind, deren Widerstand durch ein Querfeld nicht unbegrenzt vermehrt wird, beträgt weniger als 1 Größenordnung von  $\Delta \varrho_H/\varrho$ .

Schließlich wird über die ersten Ergebnisse noch weiterzuführender Messungen des Halleffektes der Alkalien berichtet; die Hallkonstante ist in weiten  $T$ - und  $H$ -Bereich unveränderlich.

Die bei diesen Versuchen angewendeten tiefen Temperaturen bis zu  $0,73^\circ$  abs konnten mit wesentlich geringerem Aufwand als bisher bekannt erreicht werden, indem der Siededruck des Heliums statt durch eine Diffusionspumpe, durch eine Hg-Dampfstrahlpumpe erniedrigt wurde. Es wird gezeigt, inwiefern diese Pumpenanordnung der bisherigen überlegen ist.

## 1. Bisheriger Wissensstand und Aufgabenstellung

Nachfolgend wird über Messungen des elektrischen Widerstandes reiner Alkalimetalle unter dem Einfluß einer Abkühlung bis  $0,8^\circ$  abs und von magneti-

schen Längs- und Querfeldern bis zu 40000 Gauß berichtet. Die Experimente wurden angestellt, um neue Grundlagen zur Theorie des elektrischen Leitungsmechanismus dieser Metalle beizutragen, die bisher als die einfachste galt, einfach zu erklären durch die Theorie des freien isotropen Elektronengases.

Daß diese Theorie nicht ausreicht, namentlich die galvanomagnetischen Effekte der reinen Metalle von Gruppe Ib bis VIII zu erklären, ist seit den Versuchen (1935) von Justi, Scheffers und Mitarbeitern [vgl. z. B.<sup>1)</sup>] deutlich geworden. So trifft es keineswegs zu, daß die relative Widerstandszunahme bei steigendem magnetischen Querfeld ( $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{J}$ ) einem Sättigungswert von  $\Delta\varrho_H/\varrho_{H=0}$  von etwa  $10^{-4}$  zustrebt, vielmehr liegt dieser Grenzwert bei den Metallen der Spalten Ia, III, V, VII und z. T. VIII (z. B. Pt) bei etwa  $\Delta\varrho_H/\varrho_{H=0} = 10$ , während die Widerstandszunahmen der Elemente der II., IV., VI. und z. T. VIII. (z. B. Rh) Gruppe mit steigendem Querfeld unbegrenzt beschleunigt zunehmen, beobachtet bis zu  $\Delta\varrho_H/\varrho_{H=0} = 100000$  bei Wolfram. Auch der magnetische Längseffekt ( $\mathfrak{H} // \mathfrak{J}$ ) ist keineswegs null, sondern erreicht den Quereffekt ( $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{J}$ ) oft größenordnungsmäßig. Im Zusammenhang damit tritt allgemein — selbst bei kubischer Kristallstruktur — eine kristallographische Widerstandsanisotropie auf, derart, daß die jeweilige Widerstandsänderung vom Winkel zwischen  $\mathfrak{J}$  bzw.  $\mathfrak{H}$  und den Achsen der einkristallinen Proben abhängt.

Die wellenmechanische Behandlung vermag diese Erscheinungen wenigstens in einfacheren Fällen (Ba-Typus nach Kohler) auch in Einzelheiten zu erklären, indem sie die Voraussetzung völliger Freiheit zu Gunsten einer Anisotropie der Bindungsenergie zwischen den Leitungselektronen und Ionen fallen läßt. Im Periodischen System nimmt die Bindungsanisotropie von rechts nach links ab, und wenn trotzdem z. B. die Elemente der Spalte Ib wie Au einen merklichen Quereffekt mit  $\lim \Delta\varrho_H/\varrho_{H=0} \approx 10$  und Längseffekt von etwa einem Drittel des Quereffektes zeigen und zudem eine extreme Anisotropie aufweisen [vgl. z. B. Justi und Scheffers<sup>2)</sup>], Abb. 2c, so ist dies auf die zuerst von Sommerfeld und Bethe<sup>3)</sup> in Betracht gezogene Anisotropie der Stoßzeit der Leitungselektronen zurückzuführen. Dieser Effekt wird hier erwartungsgemäß besonders stark, da in die quantenmechanische Rechnung die Schallgeschwindigkeit der elastischen Wellen eingeht, und da die Anisotropie der elastischen Daten z. B. nach den Untersuchungen von Goens und Mitarbeitern<sup>4)</sup> hier sehr hohe Werte erreicht.

Immerhin bestand noch die Vermutung, daß wenigstens die Alkalimetalle mit ihren extrem großen Atomvolumina und demgemäß weitgehend freien äußeren Elektronen den Voraussetzungen und Folgerungen der Theorie des freien isotropen Elektronengases entsprechen würden. Experimentelles Material hierzu war kaum vorhanden, weil die zu erwartenden geringen Effekte bei den so schwierig handzuhabenden Alkalimetallen in den Streuungen der Meßwerte verschwinden würden; so war nur ein einziger Meßwert für Alkalien von Kapitza<sup>5)</sup> bekannt, der bei Na durch ein Querfeld von 300000 Gauß bei 79° abs nur 7% für  $\Delta\varrho_H/\varrho_{H=0}$  erhielt.

Später zeigten orientierende von Justi und Kohler<sup>6)</sup> mitgeteilte Messungen bei geringeren Querfeldern ( $\mathfrak{H}_\perp = 35000$  Gauß), aber größeren Abkühlungen

<sup>1)</sup> E. Justi, Z. techn. Physik **21**, 315 (1940).

<sup>2)</sup> E. Justi u. H. Scheffers, Metallwiss. **17**, 1357 (1938).

<sup>3)</sup> A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Physik XXIV/2, S. 567ff. Berlin 1933. Verlag J. Springer.

<sup>4)</sup> E. Goens, Physik. Z. **37**, 321 (1936).

<sup>5)</sup> P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 292 (1929).

<sup>6)</sup> E. Justi u. M. Kohler, Ann. Physik (5), **86**, 349 (1939).

( $T \geq 14^\circ$  abs) relative Widerstandsänderungen, die verzögernd ansteigend  $\Delta \varrho_H / \varrho_{H=0} = 1$  nur wenig übersteigen; wenigstens annähernd lassen sich die Werte für  $\Delta \varrho_H / \varrho_{H=0}$  für verschiedene  $\oint_{\perp}$ , Temperaturen  $T$  und Restwiderstände  $z$  zu einem einzigen Kurvenzug zusammensetzen, wenn man sie über  $\oint / r_T$  ( $r_T = R_T / R_{273}$  = gemessenes Widerstandsverhältnis) abträgt.

Diese Kohlersche Regel folgt aus denselben Voraussetzungen wie die Matthiessen-Nernstsche Regel vom additiven Restwiderstand, daß: 1. mit einer mittleren isotropen Streuzeit gerechnet werden kann und 2. durch Verunreinigungen die Elektronendichte nicht merklich geändert wird. Später erzielten Justi und Kramer<sup>7)</sup> solche Fortschritte in der Herstellung der Meßproben und Herabsetzung der Störungen, daß sie auch für Na-Einkristalle eine kristallographische Anisotropie nachweisen konnten. Seitdem wurden im Kälte-laboratorium der PTR bis zu dessen Zerstörung im Herbst 1943 umfangreiche Messungen des Widerstandes, der magnetischen Widerstandsänderung sowie des Halleffektes bei Feldern bis zu 40000 Gauß ausgeführt, bei denen die Temperatur bis unter  $0,8^\circ$  abs gesenkt wurde, um auch die Frage der Supraleitfähigkeit erneut zu prüfen. Über diese Messungen an Proben z. T. bisher nicht erreichter Reinheit wird nachfolgend berichtet<sup>8)</sup>; es steht zu hoffen, daß die Untersuchungen, namentlich über die Halleffekte nach Aufbau eines neuen Kältelaboratoriums bald vervollständigt werden können.

## 2. Versuchsanordnung

### a) Herstellung der Präparate

Zur Herstellung der Proben für Widerstandsmessungen wurden die von Foroud, Justi und Kramer<sup>9)</sup> beschriebenen, sich stufenförmig verengenden Glasröhrchen mit 4 eingeschmolzenen Pt-Elektroden (0,1 mm  $\varnothing$ ) für die Strom- und Spannungsanschlüsse des Kompensationsapparates benutzt. Von Na und K wurden unter Petroläther mit der Rasierklinge krustenfreie Stückchen abgeschnitten, in einen elektrischen Ofen eingebracht und geschmolzen intensiv im Hochvakuum entgast. Dies erschien notwendig, weil die Alkalien bekanntlich große Mengen H<sub>2</sub> absorbieren und insofern als Legierungen angesehen werden können; die Entgasung erschien als besonders wichtig für die Messungen bei tiefsten Temperaturen, wo der Restwiderstand stark hervortritt und die Frage des Eintritts der Supraleitfähigkeit des reinen Metalls zu prüfen ist. Die Tatsache, daß der Restwiderstand der Na- und K-Proben aus dem auch von Meissner und Voigt<sup>10)</sup> benutzten Kahlbaum-Material erheblich vermindert werden konnte, ist vielleicht auf diese Entgasung zurückzuführen. Das flüssige entgaste Metall wurde schließlich mit etwas reinem He-Gas in die Meßkapillare gepreßt, wobei die Schlacken in den weiteren Röhrchen zurückblieben. Obwohl ein geringerer Querschnitt einen für die Messung günstigen höheren Widerstand ergeben hätte, wurde trotzdem eine Dicke von 2 mm meist nicht unterschritten, weil frühere Messungen von Justi<sup>11)</sup> an reinstem Myliusgold eine Zunahme des spezifischen Widerstandes mit abnehmender Probendicke erkennen ließen, die auf der Zunahme der freien Weg-

<sup>7)</sup> E. Justi u. J. Kramer, Physik. Z. 41, 105 (1940).

<sup>8)</sup> Hierüber wurde erstmals auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der britischen Zone zu Göttingen am 5. September 1947 vorgetragen.

<sup>9)</sup> A. Foroud, E. Justi u. J. Kramer, Physik. Z. 41, 113 (1940).

<sup>10)</sup> W. Meissner u. B. Voigt, Ann. Physik 7, 761 u. 892 (1930).

<sup>11)</sup> E. Justi, Physik. Z. 41, 486 (1940).



länge der Elektronen bis zu mit der Drahtdicke vergleichbaren Längen bei He-Temperaturen beruhen dürfte. Der Abstand der Potentialdrähte war durch die Länge der Polschuhe des Elektromagneten auf 60 mm begrenzt, so daß der Einspukswiderstand der Proben in der Größenordnung von nur  $R_{273} = 10^{-3} \Omega$  lag.

Zur Herstellung von Präparaten für Halleffektmessungen wurde das Metall unter Petroläther gewalzt, beiderseits mit Glimmerblättchen bedeckt, in die Elektroden aus Pt-Draht eingefädelt waren, zwischen Messingdeckplatten verschraubt und dann in zylindrische Glashüllen eingebracht. Die Dickenmessung geschah mit der Mikrometerschraube.

Rb und Cs wurden unter Vermeidung der Berührung mit Petroläther im Hochvakuum eindestilliert. Die Leitfähigkeitsröhrchen wurden anders als bei Na und K aus dem alkalifesten Ostramglas angefertigt, das Wolfram-Elektroden zur Einschmelzung erfordert.

Die Herstellung genügend reiner Li-Präparate gelang nicht, da es bei seiner hohen Schmelztemperatur Glas und Quarz zerstört.

Na und K stammten aus Material, das 1912 von Kahlbaum geliefert war und sich als wesentlich reiner erwies als später bezogene p. a.-Präparate.

Spektroskopisch reines Rb und Cs verdanke ich Herrn Dr. Krefft von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung zu Berlin; es wurde in bekannter Weise<sup>12)</sup> durch Erhitzen von RbCl bzw. CsCl mit Zr im Vakuum bei Rotglut gewonnen und anschließend destilliert.

#### b) Erzeugung der tiefen Temperaturen und starken Magnetfelder

Als Kältebäder standen flüssiger  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  und He zur Verfügung, jedoch wurde der paramagnetische  $O_2$  und  $O_2$ -reiche Luft bei Messungen im Magnetfeld grundsätzlich nicht benutzt, da sein Siededruck durch die inhomogenen Teile des Magnetfeldes vergrößert wird, so daß die Siedetemperatur bis zu  $5^\circ$  zunehmen kann. Auf diese Weise können nach Justi<sup>11)</sup> magnetische Widerstandsänderungen durch Temperaturänderungen vorgetäuscht werden, eine gerade bei den geringen  $\Delta\rho_H$  der Alkalien zu beachtende Fehlerquelle.

Die tiefste Temperatur von  $1,13^\circ$  abs erreichten Meissner und Voigt<sup>10)</sup> im Kältelaboratorium der PTR., indem sie den Siedepunkt des He mittels einer großen rotierenden Siemens-Pumpe auf 0,5 Torr erniedrigten. Später konnte Onnes<sup>11)</sup> durch Benutzung einer Batterie von 15 Diffusionspumpen mit 40 [L/sec] Saugleistung den Siededruck auf 0,02 Torr  $\wedge$   $0,82^\circ$  abs senken; mit zwei eigens von Gaede entwickelten Diffusionspumpen von zusammen 675 L He/sec Volumdurchfluß erniedrigte Keesom<sup>14)</sup> den Siededruck auf 0,03 Torr  $\wedge$   $0,85^\circ$  abs in einem  $300 \text{ cm}^3$  großen Raum; in einem kleinen, durch normal siedendes He ( $4,22^\circ$  abs) vorgekühlten Kölbchen wurde der Siededruck auf 0,0036 Torr  $\wedge$   $0,71^\circ$  abs erniedrigt. Später fanden Blaisse, Cooke und Hull<sup>15)</sup>, daß man mit einer gewöhnlichen Stahldiffusionspumpe von 20 L Luft/sec Saugleistung  $0,8^\circ$  abs erreichen kann, wenn man die anomale Verdampfung des unterhalb  $2,19^\circ$  abs stabilen flüssigen He II durch Einschalten einer Blende herabsetzt. Wie das Diagramm (Abb. 1) der Saugleistung einer sehr großen einstufigen Drehschieberpumpe ( $50 \text{ m}^3/\text{h}$ , Leybold-Mod. XII) und der bekannten, dreistufigen Stahl-

<sup>10)</sup> J. H. de Boer, J. Broos u. H. Emmens, Z. anorg. allg. Chem. **191**, 113 (1930).

<sup>11)</sup> H. Kamerlingh Onnes, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 159, 1922.

<sup>14)</sup> W. Gaede u. W. H. Keesom, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 195a, 1928.

<sup>15)</sup> B. S. Blaisse, A. H. Cooke u. R. A. Hull, Physica **6**, 231 (1939).



diffusionspumpe (20 L/sec, Leybold-Mod. E) zeigt, sinkt die Sauggeschwindigkeit auch so großer rotierender Pumpen mit sinkendem Druck ( $p < 1$  Torr) stark ab, ehe die Diffusionspumpe auf ihre volle Saugleistung ( $0,1 \geq p \geq 0,01$  Torr) ansteigt. Gerade in dieser Lücke zwischen aufhörender Saugleistung der Vorpumpe und noch nicht erreichter Saugleistung der Diffusionspumpe besitzt aber, wie

Abb. 1 ebenfalls zeigt, die Gaedesche Hg-Dampfstrahlpumpe (wegen Unterschied zwischen Diffusions- und Dampfstrahlpumpe vgl. Justi<sup>16</sup>)) ihren maximalen Volumdurchfluß, der bei 0,08 Torr  $\wedge$  0,9° abs He-Siedetemperatur sein Maximum mit 170 m<sup>3</sup>/Luft/h  $\wedge$  500 m<sup>3</sup> He/h erreicht. Das He-Gefäß hatte ca. 100 cm<sup>3</sup> Inhalt und besaß einen verengten Hals aus dünnem Glas. Außen war das Gefäß lediglich mit flüssigem N<sub>2</sub> als Strahlungsschutz umgeben. Der He-Siededruck wurde über ein über dem He-Spiegel offenes Sondenrohr mit einem MacLeod gemessen. Schon wenige Minuten nach Beginn des Pumpens wurden 0,01 Torr Siededruck  $\wedge$  0,77° abs unterschritten. Da auf eine genaue Temperaturmessung kein Wert gelegt zu werden brauchte, wurde keine Korrektur für die thermomolekulare Druckdifferenz usw. angebracht. Sicher konnte durch diese in- zwischen auch von Meissner<sup>17</sup>) erprobte Anordnung mit sehr viel bescheidene- rem Aufwand als bisher 0,8° abs unterschritten werden.

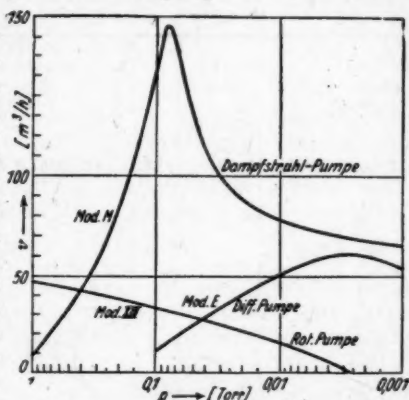


Abb. 1. Volumdurchfluß [m<sup>3</sup>/h] der rotierenden Pumpe Modell XIII, der Dampfstrahlpumpe Modell M und der 3-stufigen Diffusionspumpe Modell E der Firma Leybold in Abhängigkeit vom jeweiligen Druck  $p$  [Torr]

### c) Widerstands- und Spannungsmessung

Die Widerstände und Spannungen wurden mit dem fünfdekadigen thermokraftfreien Diesselhorstschenschen Kompensator in Verbindung mit einem Siemens-Supergalvanometer gemessen, das nach Müller erschütterungsfrei aufgestellt war und 10 m Lichtweg hatte. Die Alkaliwiderstände durften nicht höher als mit 50–100 mA belastet werden, um sie nicht merklich gegen das umgebende Bad aufzuheizen, und um störende thermomagnetische Sekundäreffekte zu vermeiden. Bei den sehr geringen Spannungsabfällen — manchmal nur einigen Einheiten der fünften Dekade bei 1 MA Kompensationsstrom — mußte auch der Nullpunktfehler des Kompensators [vgl. W. Jaeger<sup>18</sup>)] bestimmt werden, was in bekannter Weise durch einen Kurzschlußbügel am Wahlschalter geschah.

## 3. Meßergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Alkalimetalle bei $H = 0$

### a) Natrium

In der folgenden Tabelle 1 sind eigene Meßergebnisse für die Temperaturabhängigkeit  $r_T = R_T/R_{273}$  des feldfreien ( $H=0$ ) Widerstandes verschiedener

<sup>16</sup>) E. Justi, ETZ 64, 285 (1943).

<sup>17</sup>) W. Meissner u. G. Schubert, Z. ges. Kälteind. 50, 124 (1943).

<sup>18</sup>) W. Jaeger, Elektrische Meßtechnik, 2. Aufl. Leipzig 1922, Verlag J. A. Barth.

Tabelle 1  
Temperaturabhängigkeit  
des feldfreien ( $H = 0$ ) Widerstandes reiner Na-Proben

$T$	$r_T$	Na 4	Na 5	Na 12	Na 13	Na 1916-IV	Na 1916-V	$M$ u. $V$	$T^0$ -Gesetz; $\Theta = 202^\circ$ ; $a_1 = 5,4 \cdot 10^{-4}$
273,15	1	1	1	1	1	1	1	1	1
90,19	0,2402	—	—	—	—	0,2440	—	—	—
87,81	—	—	—	—	—	—	—	—	0,227 <sub>7</sub>
77,60	0,1893 <sub>8</sub>	0,1893 <sub>8</sub>	—	—	—	—	—	—	0,186 <sub>8</sub>
64	0,1452	0,1337	—	—	—	—	—	—	—
20,4	0,0045 <sub>8</sub>	0,0043 <sub>8</sub>	0,0037 <sub>4</sub>	(0,0057 <sub>7</sub> )	—	0,00997 <sub>7</sub>	0,0066 <sub>8</sub>	0,0032 <sub>7</sub>	0,0032 <sub>7</sub>
14,0	0,0011 <sub>8</sub>	0,0011 <sub>7</sub>	0,0012 <sub>8</sub>	(0,0029 <sub>7</sub> )	—	0,00617 <sub>8</sub>	—	—	0,00041 <sub>7</sub>
4,22	—	—	—	0,00244	0,00381 <sub>8</sub>	0,00474	0,0032 <sub>8</sub>	—	0,013
3,5	—	—	—	—	0,00381 <sub>8</sub>	0,00479	—	—	—
2,2	—	—	—	—	0,00381 <sub>8</sub>	—	—	—	—
1,6	—	—	—	—	0,00381 <sub>8</sub>	0,00477	—	—	—
1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,35	—	—	—	—	—	—	0,0035 <sub>2</sub>	—	—
1,23	—	—	—	—	—	—	0,0037 <sub>6</sub>	—	—
0,80	—	—	—	0,00203	—	—	—	—	—
0,73	—	—	—	0,0017 <sub>2</sub>	—	—	—	—	—
0,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Na-Präparate zusammengestellt und mit den Resultaten von Woltjer und Onnes<sup>18)</sup>, sowie Meissner und Voigt<sup>19)</sup> verglichen. Wie die graphische Darstellung der Abb. 2 anschaulich erkennen läßt, sind die neuen Präparate erheblich reiner als die bisher untersuchten, zeigt doch z. B. Na 12 einen Restwiderstand von nur  $z = 0,068\%$  gegenüber  $z = 0,474\%$  des Präparates von Meissner und Voigt, das aus demselben Kahlbaum-Na hergestellt ist. Diese günstige Änderung dürfte auf die oben erwähnte gründliche Entgasung und Befreiung von Schlacken zurückzuführen sein. Bei  $20,4^\circ$  abs liegt die  $r_T \cdot T$ -Kurve von Na 5 um  $z_{20} = 0,00108$ , bei  $14^\circ$  abs um  $z_{14} = 0,00068$  höher als die von Grüneisen<sup>20)</sup> nach dem  $T^0$ -Gesetz  $\rho = T \cdot \sigma [1 + a_1 T + a_2 T^2]$  berechnete theoretische Kurve; unter Berücksichtigung der bei zahlreichen Meßreihen aufgetretenen Schwankungen kann man diesen Befund als Auftreten eines temperaturunabhängigen Restwiderstandes von  $z_{14} = 0,00088 \pm 0,00020$  deuten. Dagegen würde die Zugrundelegung des älteren Grüneisenschen  $T^0$ -Gesetzes zur Annahme eines mit  $T$  merklich ansteigenden Zusatzwiderstandes führen, der bei  $14^\circ$  abs nur  $z_{14} = 0,00045$  betrüge und bis zu  $20,4^\circ$  schneller als linear stiege. Daß allerdings solche Folgerungen nur bedingt gezogen werden dürfen, zeigt der Verlauf der  $r_T \cdot T$ -Kurve des ebenfalls sehr reinen Na 12, die bei  $20,4^\circ$  etwas unter, bei  $14^\circ$  etwas über der Kurve für Na 5 liegt. Daß es sich bei solchen Abweichungen nicht nur um mangelnde Meßgenauigkeit, sondern reelle Abweichungen von der Nernst-Matthiessenschen Regel handelt, lehrt die  $r_T \cdot T$ -Kurve der Meissnerschen Na-Probe, deren Widerstand unterhalb von  $4,22^\circ$  wieder kräftig ansteigt. Bemerkenswerterweise fehlt ein so ausgeprägter Wiederanstieg trotz eines höheren  $z$  bei den Proben 1916-IV und 1916-V des Leidener Laboratoriums. Dies spricht

<sup>18)</sup> H. R. Woltjer u. H. K. Onnes, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 173a, (1924).

<sup>20)</sup> E. Grüneisen, Ann. Physik 16, 530 (1933).

dafür, daß der von de Haas und van den Berg<sup>21)</sup> an Au ausführlich untersuchte Widerstandsanstieg unterhalb von 5° abs doch vielleicht nicht dem ideal reinen Metall zukommt.

Wie minimale Verunreinigungen ausreichen, um den Restwiderstand der Alkalien zu beeinflussen, zeigt die Beobachtung, daß die in Tabelle 1 und 2 angegebenen  $r_T$ -Werte zeitlich dauernd steigen, bei Na 4 z. B. von  $r_{11} = 0,00119$  nach 13 Tagen auf 0,00134, nach 24 Tagen auf 0,00138, nach 156 Tagen auf  $r_{11} = 0,00152$ . Dabei kann es sich nur um kleine Mengen von Fremdatomen handeln, die das Na bei Zimmertemperatur aus der Glashülle und den Pt-Ableitungen aufnimmt.

Zur Untersuchung auf Supraleitfähigkeit wurde eine Probe Na 13 von  $l = 100$  mm und geringerem Querschnitt ( $d = 1,8$  mm) hergestellt, um einen ca. dreimal höheren absoluten Widerstand zu erhalten; ob ihr größerer Restwiderstand ( $r_{0,2} = 0,00244$ ) auf der im Verhältnis zur freien Weglänge kleineren Dicke [vgl. Justi<sup>11)</sup>] oder auf größeren Verunreinigungen beruht, muß dahingestellt bleiben. Na 13 wurde zur Messung nur mit 50 MA  $\wedge 2,5 \cdot 10^{-2}$  Watt belastet, um bei den tiefsten zu erreichenden Temperaturen eine Überheizung gegenüber der Badtemperatur zu vermeiden. Wie Tabelle 1 angibt, fiel der Widerstand bei 0,15 Torr Siededruck auf  $r_{0,2} = 0,0020$ , beim Enddruck von 0,9 Torr auf  $r_{0,2} = 0,0017$ . Wäre kein

Druckabfall vorhanden, so würden diese Siededrucke etwa 0,80° bzw. 0,75° abs entsprechen. Diese Beobachtung ist kaum anders als durch beginnende Supraleitung zu erklären (vgl. Abb. 2). Bei der prinzipiellen Bedeutung der Frage, ob auch die Elemente der Spalte Ia mit ihrem extrem großen Elektronenvolumen<sup>22)</sup> s-leitfähig sind, erscheinen weitere Versuche erwünscht. Eigene Messungen an Na 13 bei höheren Temperaturen sowie an Na 4 und Na 5 bei He-Temperaturen wurden durch die Zerstörung des Kältelaboratoriums unmöglich gemacht.

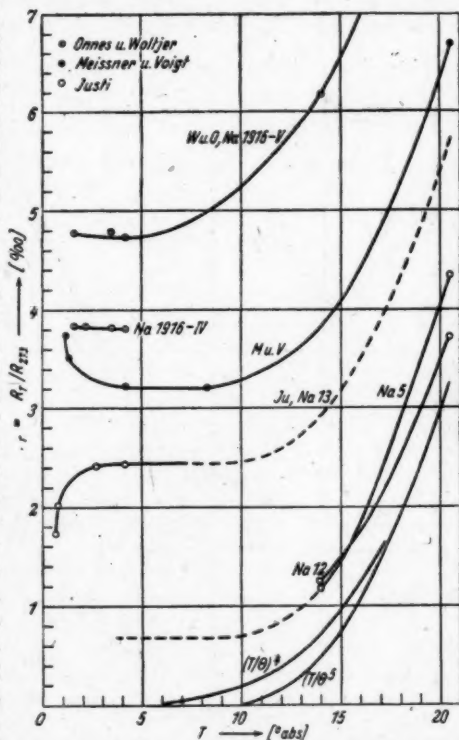


Abb. 2. Widerstandsverhältnis  $r_T = R_T/R_{273}$  [%] verschiedener Na-Präparate in Abhängigkeit von  $T$  [° abs]

<sup>21)</sup> W. J. de Haas u. G. J. van den Berg, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 241d, 1936.

<sup>22)</sup> W. Meissner u. G. Schubert, S.-B. Bayr. Akad. d. Wiss. 1943, S. 195.

## b) Kalium

Die eigenen Meßergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Kaliumpräparate bei  $H=0$  sind zusammen mit denjenigen von Meissner und Voigt<sup>19)</sup> sowie Woltjer und Onnes<sup>20)</sup> (K 1916-III) in Tabelle 2 vergleichend zusammengestellt und im  $r_T$ ,  $T$ -Diagramm der Abb. 3 veranschaulicht.

Man erkennt, daß die Restwiderstände der K-Proben durchweg erheblich größer sind als bei Na (Tabelle 1); K 4 ebenso wie die hier nicht wiedergegebenen

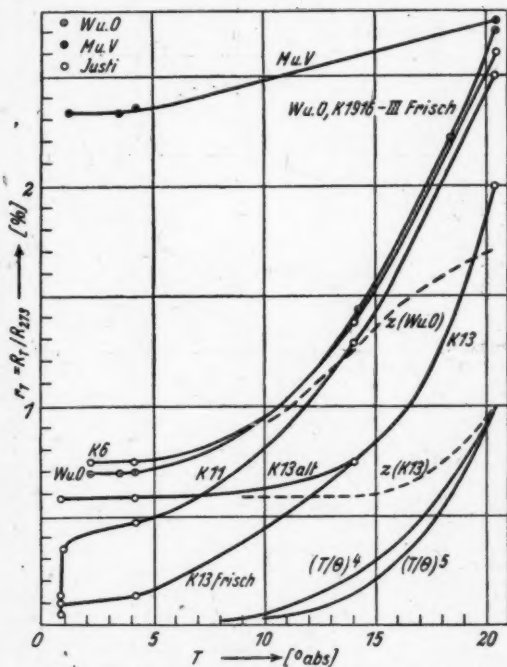


Abb. 3. Widerstandsverhältnis  $r_T = R_T / R_{273}$  [%] verschiedener K-Präparate in Abhängigkeit von  $T$  [° abs];  $z$  = Zusatzwiderstand

Proben bei längerer Aufbewahrung an, wie man auch aus den Daten von Onnes entnimmt. Besonders deutlich sieht man dies am frisch hergestellten K 13, dem bisher reinsten bekannten K-Widerstand, das am He-Siedepunkt  $r_{4,2} \approx z = 0,001_{37}$  erreicht und unterhalb von  $0,80^\circ$  einen wohl nur als beginnende Supraleitung zu deutenden Widerstandsabfall zeigt (Abb. 3). Auch wie bei Na 13 wäre es wünschenswert, weitere extrem reine entgaste K-Proben unterhalb von  $0,80^\circ$  abs zu untersuchen.

\* Erst während der Korrektur dieser Arbeit wurde dem Verfasser eine Veröffentlichung von G. J. van der Berg [Physica 14, 111 (1948) Nr. 2/3] bekannt, worin dieser  $r_T$ ,  $T$ -Messungen an Kalium bisher nicht erreichter Reinheit mitteilt. Messungen von unterhalb  $1^\circ$  abs zur Frage der Supraleitfähigkeit sowie Messungen der magnetischen Widerstandsänderung sind hierin nicht enthalten.

Resultate an K 1, K 2 und K 3 führt nicht zu wesentlich reineren Proben als das Präparat von Meissner und Voigt<sup>19)</sup>, das aus demselben Vorrat von K p. a. von Kahlbaum stammte. Als reiner erwies sich eine ältere K-Lieferung von Kahlbaum, aus der die Proben K 5 bis K 13 hergestellt wurden. Aber auch bei diesen ist die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Widerstandsverhältnis noch so groß, daß in Übereinstimmung mit der Erfahrung von Grüneisen<sup>20)</sup> an Cu der Zusatzwiderstand mit  $T$  stark ansteigt (gestrichelte Kurven in Abb. 3). Infolgedessen lassen die Messungen an K auch nicht zwischen der Gültigkeit des älteren  $T^4$ - oder des neueren  $T^5$ -Gesetzes von Grüneisen entscheiden\*).

Ebenso wie Na stiegen auch die  $z$ -Werte der K-

Tabelle 2  
Temperaturabhängigkeit des feldfreien Widerstandes reiner K-Proben

$T \backslash r_T$	K 4	K 5	K 6	K 11	K 13	K 1916-III	M u. V	$(T/\Theta)^4$
273,15	1	1	1	1	1	1	1	1
87,8	—	—	—	—	—	0,2635	0,3196	0,2623
77,6	0,2416	—	—	—	—	0,2267	0,2865	0,2213
20,4	0,0479	0,028 <sub>25</sub>	0,025 <sub>0</sub>	0,025 <sub>0</sub>	0,020 <sub>0</sub>	0,0270 <sub>5</sub>	0,0943	0,00990
14,0	—	0,015 <sub>5</sub>	0,012 <sub>8</sub>	0,013 <sub>8</sub>	0,007 <sub>41</sub>	—	—	0,0022
					{ frisch: 0,001 <sub>37</sub> alt: 0,005 <sub>38</sub> }			
4,22	—	—	0,007 <sub>6</sub>	0,0047 <sub>5</sub>	—	0,0070 <sub>2</sub>	0,0927	0,018
3,44	—	—	—	—	—	0,0069 <sub>7</sub>	0,0927	0,08
2,2	—	—	—	—	—	—	—	—
1,22	—	—	—	—	—	0,0069 <sub>3</sub>	0,0927	—
0,86	—	—	—	0,003 <sub>3</sub>	—	—	—	—
0,83	—	—	—	0,001 <sub>4</sub>	—	—	—	—
0,78	—	—	—	0,0005 <sub>5</sub>	{ frisch: 0,001 <sub>1</sub> frisch: 0,001 <sub>0</sub> alt: 0,0057 <sub>5</sub> }	—	—	—
0,77	—	—	—	—	—	—	—	—

### c) Rubidium

Wie die Tabelle 3 und Abb. 4 zeigen, erreichen die beiden Proben Rb 3 und Rb 4 erheblich geringere Restwiderstände als das einzige bisher untersuchte Präparat von Meissner und Voigt<sup>10)</sup>; der günstige Einfluß des alkalifesten Glases äußerte sich darin, daß  $z$  trotz der gegenüber Na und K größeren Aggressivität des Rb zeitlich nicht zunahm. Trotzdem sind die Restwiderstände von Rb 3 bzw. Rb 4 mit  $z = 0,0286$  bzw.  $z = 0,0120$  noch so groß, daß  $z$  nicht temperaturunabhängig ist, so daß auch die  $r_T$  nicht sicher auf den Idealwiderstand zur Vergleichung mit dem theoretischen  $T^4$ - oder  $T^5$ -Gesetz reduziert werden können. Der von Meissner und Voigt<sup>10)</sup> beobachtete Widerstandsabfall von 0,0391 auf 0,0346 bei Abkühlung von 4,22° auf 1,13° abs zeigt sich auch bei unseren reineren Proben Rb 3 und Rb 4 mit demselben relativen Betrag von etwa 10%. Ob es sich bei diesem auf ein größeres

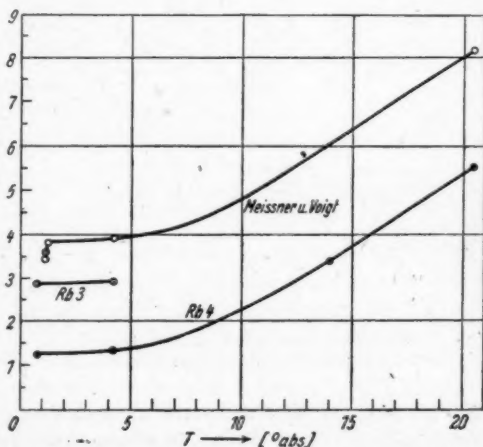


Abb. 4. Widerstandsverhältnis  $r_T = R_T / R_{273}$  [%] verschiedener Rb-Präparate in Abhängigkeit von  $T$  [° abs]

Tabelle 3  
Temperaturabhängigkeit des feldfreien ( $H = 0$ ) Widerstandes reiner  
Rubidium-Proben

$T$	$r_T$	Rb 3	Rb 4	M u. V	$(T/\Theta)^4$ ; $\Theta = 85^\circ$
273,15		1	1	1	1
87,8		—	—	0,3043	0,2786
77,6		—	—	0,2701	0,2417
20,4		—	0,0554	0,0817	0,0317
14,0		—	0,0339	—	0,0070
4,22		0,0293 <sub>5</sub>	0,0133	0,0391	0,0,6
1,25		—	—	0,0380	—
1,15		—	—	0,0359	—
1,13		—	—	0,0346	—
0,87 <sub>5</sub>		—	0,0124	—	—
0,78		0,028 <sub>5</sub>	—	—	—
0,73		0,028 <sub>5</sub>	—	—	—
0,0		(0,028 <sub>5</sub> )	(0,0120)	(0,0375)	—

Temperaturintervall Absinken verteilen um Anzeichen beginnender Supraleitung handelt, können nur Messungen an noch reineren Proben bei noch tieferen Temperaturen als unserer Minimaltemperatur 0,73° abs entscheiden.

#### d) Caesium

Von den hergestellten und untersuchten Cs-Präparaten zeigte nur eines, Cs 2, einen wesentlich geringeren Restwiderstand als das Meissnersche<sup>10)</sup> Präparat; beide Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt und in Abb. 5 veranschaulicht.

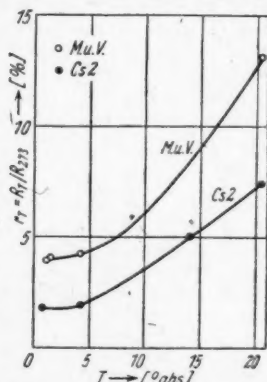


Abb. 5. Widerstandsverhältnis  $r_T = R_T/R_{273}$  [%] verschiedener Cs-Präparate in Abhängigkeit von  $T$  [° abs]

Tabelle 4  
Temperaturabhängigkeit des feldfreien ( $H = 0$ ) Widerstandes reiner  
Cs-Proben

$T$	$r_T$	Cs 2	M u. V
273,15		1	—
87,8		—	0,3310
77,6		—	0,2982
20,4		0,0746	0,1318
14,0		0,0504	—
4,22		0,0196	0,0427
1,43		—	0,0399
1,15		—	0,0395
0,78 <sub>5</sub>		0,0180	—
0,0		(0,0180)	(0,0395)

Man erkennt, daß die  $r_T$  von Cs 2 bei allen Temperaturen etwa halb so groß sind wie bei Meissner und Voigt, so daß von einem additiven Restwiderstand nicht gesprochen werden kann. Der anomale sprunghafte Verlauf des Widerstandes zwischen 4,2° und 20,4° abs, den Meissner erwähnt, fehlt bei Cs 2. Bei Abkühlung von 4,22° auf 0,785° abs sinkt  $r_T$  von Cs 2 um ca. 10%, ohne daß dies beim Fehlen eines additiven temperaturunabhängigen Restwiderstandes unbedingt als Zeichen beginnender Supraleitung zu deuten wäre. Aus dem gleichen



Grunde kann auch keine Reduktion auf den Idealwiderstand zwecks Prüfung des  $T^4$ - bzw.  $T^2$ -Gesetzes vorgenommen werden.

#### 4. Meßergebnisse für die magnetische Widerstandsvermehrung

##### a) Natrium

Aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial über die magnetische Widerstandsänderung von Na im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis zu  $14^\circ$  abs unter der Einwirkung von magnetischen Querfeldern bis zu 40,2 kGauß sowie Längsfeldern ( $H \parallel J$ ) bis zu 16,5 kGauß sind in Tabelle 6 die wichtigsten Meßreihen wiedergegeben. Wie die graphische Darstellung der Abb. 5 erkennen läßt, erlauben die Fortschritte in der Herstellung der Präparate und in der Meßtechnik jetzt nicht nur, eine größenordnungsmäßige Bestimmung der absolut sehr kleinen Widerstandsänderungen wie früher, sondern die einzelnen Meßpunkte streuen um die interpolierenden Kurven meist mit weniger als  $\pm 5\%$ , so daß das experimentelle Ziel als erreicht gelten kann, den Charakter der Feldstärkenabhängigkeit der Widerstandsvermehrung sicher festzulegen.

Danach steigt  $\Delta R_H/R$  bei  $20,4^\circ$  abs mit  $\mathfrak{H}_\perp$  meist merklich linear an, und zwar bemerkenswerterweise bei dem von Justi und Kramer\*) zum Nachweis der kristallographischen Anisotropie benutzten Einkristall Na 11 sowohl in einem Azimut maximaler wie mittlerer wie minimaler Widerstandsänderung; dies Präparat zeigt noch bei 20% Widerstandsänderung keine Anzeichen von Sättigung, vielmehr bemerkt man einen mit  $\mathfrak{H}_\perp$  verzögerten Anstieg bei Na 4 erst bei  $14^\circ$  abs oberhalb von  $\mathfrak{H}_\perp = 20$  kGauß bzw. 25% Widerstandsänderung.

Die stärkste relative Widerstandszunahme zeigt überraschenderweise ein Präparat von etwas größerem Restwiderstand ( $r_{20} = 0,0067_\Omega$ ); hier steigt  $\Delta R_H/R$  mit  $\mathfrak{H}_\perp$  zunächst stark, später weniger beschleunigt an, um bei 35 kGauß 50% Widerstandszunahme zu überschreiten. Offenbar handelt es sich hier um das Azimut maximaler Widerstandszunahme, wurde doch in einer anderen Richtung für dieselbe Temperatur und  $\mathfrak{H}_\perp = 40$  kGauß nur  $\Delta R_H/R = 12,8\%$  gefunden. Über alle Azimute gemittelt, dürfte daher auch hier die Widerstandsvermehrung merklich linear mit  $\mathfrak{H}_\perp$  anwachsen.

In Tabelle 5 ist die Siedetemperatur des  $H_2$ -Bades durchweg einfach mit  $20,4^\circ$  abs eingesetzt, obwohl diese ja mit dem jeweiligen Siededruck schwankt

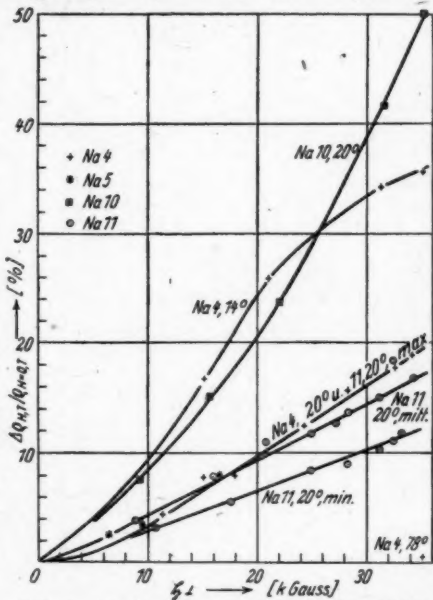


Abb. 6. Isothermen der magnetischen Widerstandsvermehrung  $\Delta R_H/R$  [%] verschiedener Na-Präparate in Abhängigkeit von der magnetischen Querfeldstärke  $\mathfrak{H}_\perp$  [kGauß]

Tabelle 5  
Widerstandszunahme  $\Delta R_{H,T}/R_{H=0,T}$  [%] von Na im magnetischen Querfeld  $H$  [k Gauß]  $\perp J$  bzw. Längsfeld ( $\parallel$ ) (zwei letzte Zeilen) bei  $T^\circ$  abs

Präparat	$T^\circ$ abs	$r_T$	$H$ [kG]	$\Delta R_{H,T}/R$ [%]	$10^{-5} \cdot H/r_T$	$10^{-5} \cdot H/\tau_T$
Na 4	78,3 20,4	0,1894 0,00483	35,0	0,62 <sub>5</sub>	2,03	1,42
			35,1	18 <sub>8</sub>	72 <sub>7</sub>	50 <sub>8</sub>
			32,6	17 <sub>8</sub>	67 <sub>5</sub>	47 <sub>2</sub>
			28,3	15 <sub>7</sub>	58 <sub>6</sub>	40 <sub>9</sub>
			24,3	12 <sub>5</sub>	50 <sub>3</sub>	35 <sub>2</sub>
			18,0	8 <sub>0</sub>	37 <sub>3</sub>	26 <sub>1</sub>
			15,2	7 <sub>7</sub>	31 <sub>5</sub>	22 <sub>1</sub>
	14,0	0,00152	11,5	4 <sub>2</sub>	23 <sub>8</sub>	16 <sub>6</sub>
			35,1	$35,7 \pm 2$	237	165 <sub>5</sub>
			31,3	34 <sub>3</sub>	212	148
			21,0	25 <sub>8</sub>	142	99 <sub>2</sub>
			15,2	16 <sub>3</sub>	103	72 <sub>0</sub>
			Na 5	16,5	0,1893	0,610
			20,4	16,5	0,0043 <sub>5</sub>	
Na 5	78 20,4	0,1893 0,0043 <sub>5</sub>	9,7	8,1 <sub>2</sub>	37 <sub>9</sub>	26 <sub>5</sub>
			3,4	3,4	22 <sub>3</sub>	15 <sub>8</sub>
			6,5	2,5	15,0	10 <sub>5</sub>
	14,0	0,0011 <sub>7</sub>	16,5	22,4	141	98 <sub>5</sub>
			6,5	5 <sub>8</sub>	55 <sub>4</sub>	38 <sub>8</sub>
	20,4	0,0067 <sub>5</sub>	35,1	50 <sub>3</sub>	52 <sub>0</sub>	36 <sub>4</sub>
			31,5	41 <sub>8</sub>	46 <sub>7</sub>	32 <sub>8</sub>
	Na 10	0,0067 <sub>5</sub>	22,0 <sup>*</sup>	23 <sub>8</sub>	32 <sub>6</sub>	22 <sub>8</sub>
			15,6	15 <sub>05</sub>	23 <sub>1</sub>	16 <sub>15</sub>
			9,36	7 <sub>45</sub>	13 <sub>9</sub>	9,7 <sub>2</sub>
			40,2	0,4 <sub>04</sub>	2,1 <sub>5</sub>	1,5 <sub>1</sub>
			38,4	0,3 <sub>98</sub>	2,0 <sub>7</sub>	1,4 <sub>5</sub>
			35,4	0,3 <sub>60</sub>	1,9 <sub>0</sub>	1,3 <sub>3</sub>
Na 11	78	0,186	33,2	22 <sub>8</sub>	77 <sub>0</sub>	55 <sub>8</sub>
			32,4	18 <sub>4</sub>	75 <sub>0</sub>	52 <sub>5</sub>
	20,4	0,0043 <sub>2</sub>	31,2	15 <sub>0</sub>	72 <sub>3</sub>	51 <sub>2</sub>
			28,3	13 <sub>7</sub>	65 <sub>5</sub>	45 <sub>7</sub>
			20,8	11 <sub>05</sub>	48 <sub>2</sub>	35 <sub>7</sub>
			10,8	3,7 <sub>7</sub>	25 <sub>0</sub>	17 <sub>5</sub>
			39,5	19 <sub>8</sub>	94 <sub>5</sub>	66 <sub>0</sub>
			34,3	16 <sub>8</sub>	82 <sub>0</sub>	57 <sub>3</sub>
			31,1	15 <sub>0</sub>	74 <sub>4</sub>	52 <sub>0</sub>
			27,2	12 <sub>7</sub>	65 <sub>0</sub>	45 <sub>5</sub>
			25,0	11 <sub>8</sub>	59 <sub>8</sub>	41 <sub>9</sub>
			16,0	7 <sub>85</sub>	38 <sub>3</sub>	26 <sub>5</sub>
	Na 11 „ min		33,2	11 <sub>8</sub>	77 <sub>0</sub>	55 <sub>8</sub>
			32,4	11 <sub>1</sub>	75 <sub>0</sub>	52 <sub>4</sub>
			31,2	10 <sub>1</sub>	72 <sub>3</sub>	50 <sub>1</sub>
			28,3	9 <sub>48</sub>	65 <sub>5</sub>	45 <sub>8</sub>
Na 5    Kapitza	78 20,4	0,189 <sub>2</sub> 0,0043 <sub>5</sub>	24,9	8 <sub>38</sub>	57 <sub>8</sub>	40 <sub>2</sub>
			17,7	5 <sub>53</sub>	41 <sub>0</sub>	28 <sub>7</sub>
	79	0,2	10,8	3 <sub>11</sub>	25 <sub>9</sub>	17 <sub>5</sub>
			16,5	0,06	0,8 <sub>73</sub>	0,61 <sub>0</sub>
	Kapitza		16,5	2 <sub>9</sub>	37 <sub>9</sub>	26 <sub>5</sub>
			300	7	15	10 <sub>5</sub>

und von ihr  $r_T$  empfindlich abhängt; dafür ist der bei jeder Meßreihe jeweils gemessene Betrag von  $r_T$  angegeben, weil von diesem, nicht von  $T$ , der Betrag der relativen Widerstandszunahme nach der Kohlerschen Regel<sup>23)</sup> explizit abhängt.

<sup>23)</sup> M. Kohler, Ann. Physik 32, 211 (1938).

In der vorletzten Spalte der Tabelle 5 findet man das nach Kohler maßgebende Argument  $H/r_T$  Gauß verzeichnet, und in der letzten Spalte ist der Quotient Feldstärke/reduziertes Widerstandsverhältnis  $r_T = R_T/R_\Theta$  tabelliert, der zum Vergleich der Widerstandsänderungen verschiedener Metalle im reduzierten Kohler-Diagramm gebraucht wird. Unter Zugrundelegung von  $\Theta = 202^\circ$  wurde  $r_T$  durch Division von  $r_T$  mit  $R_{273}/R_\Theta = 0,70$  erhalten.

Schließlich zeigt die Tabelle 5, daß der Längseffekt der Widerstandsänderung (§ || §) in Übereinstimmung mit der Erfahrung an anderen Metallen der I., III., V. und VII. Spalte des Periodischen Systems zwischen ein Drittel bis zwei Drittel des Quereffektes liegt. Weitere Versuche hierzu erschienen insofern wünschenswert, als bei Kalium der Längseffekt auch größer als der Quereffekt auftrat.

### b) Kalium

In Tabelle 6 sind die entsprechenden Messungen der relativen Widerstandszunahme für Kalium zusammengestellt und in Abb. 7 veranschaulicht; da die Widerstandsänderungen im Siedebereich der Luft noch in die Meßfehlergrenze

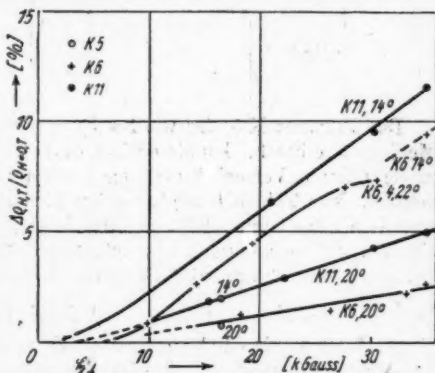


Abb. 7. Isothermen der magnetischen Widerstandsvermehrung  $\Delta R_T/R_\Theta = 0, T$  [%] verschiedener K-Präparate in Abhängigkeit von der magnetischen Querfeldstärke  $\mathcal{H}_\perp$  [kGauß]

dieser Meßreihe schwankte die relative Widerstandsänderung zwischen Azimut minimaler und maximaler Widerstandsänderung nur zwischen 7,76% bis 7,32%. Auffallend ist, daß die relative Widerstandsänderung von K 6 bei Unterschreitung von  $20,4^\circ$  abs bei  $14^\circ$  abs zunächst anwächst, bei weiterer Abkühlung dagegen wieder fällt. Hierin ebenso wie bei den für K 6 und K 11 verschiedenen  $20,4^\circ$ -Isothermen zeigen sich Abweichungen von der Kohlerschen Regel, die zusammen mit den Abweichungen von der Nernst-Matthiessenschen Regel (§ 3b) gemeinsam zu diskutieren wären.

Die zur Konstruktion des reduzierten Kohler-Diagramms von K notwendige Reduktion des Widerstandsverhältnisses geschah durch Multiplikation von  $r_T$  mit  $R_{273}/R_\Theta = 1,596$  entsprechend einer charakteristischen Temperatur von  $\Theta = 181^\circ$  nach Meissner<sup>24)</sup>.

<sup>24)</sup> W. Meissner, Elektronenleitung, Hdb. d. Exp. Phys. XI/2, Leipzig 1933, Akad. Verl. Gesellschaft.

Tabelle 6  
Widerstandszunahme  $\Delta R_{H,T}/R_{H=0,T}$  [%] von K im magnetischen Querfeld  $\mathfrak{H}$  [k Gauss]  $\perp \mathfrak{Z}$  bzw. Längsfeld ( $\mathfrak{Z} \parallel \mathfrak{H}$ ) bei  $T^\circ$  abs

Präparat	$T^\circ$ abs	$r_T$	$H$ [kG]	$\Delta R_{H,T}/R$ [%]	$10^{-5} \cdot H/r_T$	$10^{-5} H/r_T$
K 5	20,4	0,0283 <sub>5</sub>	16,5	0,81	5,8 <sub>3</sub>	3,6 <sub>5</sub>
	14,0	0,015 <sub>5</sub>	16,5	1,9 <sub>5</sub>	10,8 <sub>5</sub>	6,6 <sub>7</sub>
K 5, $\mathfrak{Z} \parallel \mathfrak{H}$	14,0			2,4 <sub>9</sub>	10,8 <sub>5</sub>	6,6 <sub>7</sub>
	20,4	0,0267 <sub>5</sub>	35,0	2,6 <sub>7</sub>	13,1	8,2 <sub>2</sub>
K 6	14,0	0,0138	35,0	9,5	25,3	15,5 <sub>5</sub>
	4,22	0,0075 <sub>5</sub>	30,5	7,4	40,3	25,3
			27,5	7,0 <sub>5</sub>	36,3	22,8
			19,3	4,2 <sub>7</sub>	25,5	16,0
			14,3	2,6 <sub>5</sub>	18,9	11,8 <sub>5</sub>
	20,4	0,0260 <sub>4</sub>	33,3	2,2 <sub>4</sub>	12,8	8,0 <sub>3</sub>
			26,4	1,4 <sub>9</sub>	10,1	6,3 <sub>3</sub>
			18,3	1,2 <sub>5</sub>	7,0 <sub>5</sub>	4,4 <sub>1</sub>
			35,1	5,0 <sub>5</sub>	14,2	8,9 <sub>2</sub>
			31,3	4,3 <sub>15</sub>	12,7	7,9 <sub>4</sub>
K 11			22,2	2,9 <sub>0</sub>	8,9 <sub>0</sub>	5,6 <sub>4</sub>
			15,4 <sub>5</sub>	1,8 <sub>4</sub>	6,2 <sub>6</sub>	3,9 <sub>2</sub>
	14,0	0,0247	35,1	11,6	27,5	17,2
			31,3	9,5 <sub>5</sub>	24,4	15,3
			21,0	6,3 <sub>5</sub>	16,5	10,2

Das Präparat K 5, das wie Na 5 eine nur etwa 40 mm lange und 1 mm weite Meßkapillare besaß, konnte einfach durch Schwenkung des Magneten unter sonst unveränderten Versuchsbedingungen auf den Quer- und Längseffekt untersucht werden. Wie Tabelle 6 zeigt, beträgt hier die Widerstandszunahme bei  $14^\circ$  abs und 16,5 kGauß nur 1,95% im Querfeld ( $\mathfrak{Z} \perp \mathfrak{H}$ ), dagegen 2,49% im Längsfeld ( $\mathfrak{Z} \parallel \mathfrak{H}$ ). Solche mehrfach beobachteten Überschreitungen des Quereffektes sind jedenfalls vom Standpunkt eines freien isotropen Elektronengases unverständlich.

#### c) Rubidium

An Rb 4 wurde ein Versuch über die magnetische Widerstandsänderung bei  $14^\circ$  abs im Querfeld von 40 kGauß vorgenommen, der innerhalb der Schwankungen von etwa 0,4% keinerlei Widerstandsänderung erkennen ließ. Hierbei ist  $H/r_T = 40000/0,0339 = 1,2 \cdot 10^6$  Gauß, und  $H/r_T = 2,13 \cdot 10^6$  Gauß, wenn man mit Meissner<sup>24)</sup>  $\Theta = 85^\circ$ , sowie  $R_{273}/R_\Theta = 5,62$  setzt. Der erhebliche Aufwand eines Versuches mit flüssigem He hätte sich nicht gelohnt, da hierbei nach Tabelle 3  $r_T$  nur auf 0,0124 gefallen wäre.

#### d) Caesium

Auch an Cs wurde nur ein einziger Meßwert für die Widerstandsänderung im Querfeld gewonnen; Cs 2 zeigte bei  $20,4^\circ$  abs und  $\mathfrak{H} = 40$  kGauß eine Widerstandsänderung von (2,9 bis 0,3)%, der ein Argument von  $H/r_T = 40000/0,0746 = 5,37 \cdot 10^6$  Gauß zukommt. Die Reduktion ist insofern unsicher, als über die charakteristische Temperatur des Cs kein aus Widerstandsmessungen abgeleiteter Wert vorliegt. Man wird keinen großen Fehler begehen, wenn man versuchsweise denselben Reduktionsfaktor  $R_{273}/R_\Theta = 1,596$  wie bei Rb anwendet, wodurch sich dann  $H/r_T = 3,77 \cdot 10^6$  Gauß ergäbe. Für ein Metall, das mit seinem extrem großen Atomvolumen mehr als alle anderen der Vorstellung des freien Elektronengases genügen sollte, erscheint dieser Betrag der Widerstandszunahme überraschend hoch, namentlich im Vergleich zu Rb. Wie indessen die anschließende Diskussion

des Kohler-Diagramms zeigen wird, würde die Wahl eines etwas höheren  $\Theta$ -Wertes genügen, um auch den Meßwert für Cs in die Schar der übrigen Punkte für die andern Alkalimetalle einzugliedern.

### e) Lithium

Für Li konnte ebenfalls ein Meßwert für die magnetische Widerstandsvermehrung durch Benützung eines von Meissner herrührenden Präparates gewonnen werden. Bei 20,4° abs zeigte diese Probe ein Widerstandsverhältnis von  $r_{90} = 0,0243$  und erlitt im Querfeld von 30,4 kGauß eine relative Widerstandszunahme von 11%. Das Argument  $H/r_T = 12,5 \cdot 10^5$  wird, einer Debye-Temperatur von 363° entsprechend, nach Meissner<sup>24)</sup> mit  $R_{90}/R_0 = 0,718$  reduziert zu  $H/r_T = 17,4 \cdot 10^5$  Gauß.

f) Darstellung der gemessenen  $\Delta R_H/R$  im reduzierten Kohler-Diagramm

In Abb. 8 sind die in Tabelle 5 für Na und Tabelle 6 für K sowie die unter § 4c–e angeführten Werte von  $\Delta R_H/R = \Delta \varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$  als Funktion der reduzierten Variablen  $H/r_H$  (Gauß) aufgetragen.

Daß die Meßpunkte für die verschiedenen Alkalimetalle bei verschiedenen  $T$ ,  $H$ ,  $\tau_T$  bzw.  $z$  sich nicht zu einem ganz glatten Kurvenzug ordnen, beruht zum Teil darauf, daß nicht über alle Azimute gemittelte Werte der einkristallinen Proben, sondern zum Teil extreme Orientierungen eingetragen sind. Der Vergleich mit den Meßwerten von Milner<sup>24)</sup> für Cs- und Rb-halogenide

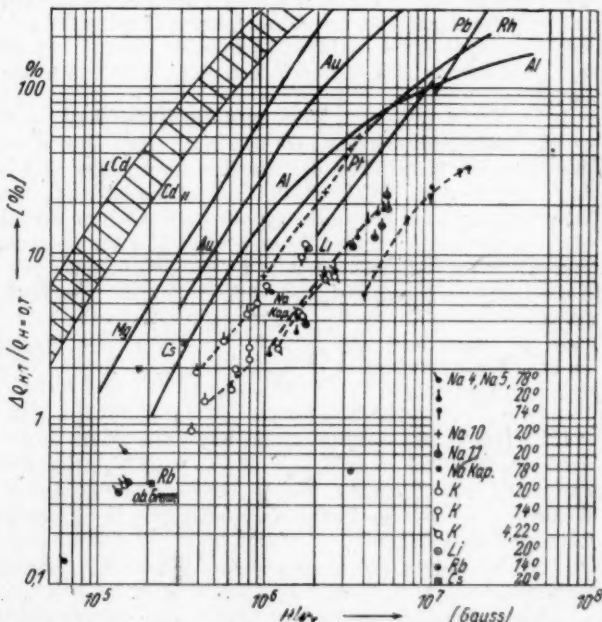


Abb. 8. Reduziertes Kohlersches Diagramm. Vergleichende Darstellung der für die Alkali-Metalle beobachteten magnetischen Widerstandsvermehrungen mit bekannten Literaturwerten für andere reine Metalle. Ordinate: Relative magnetische Widerstandsänderung  $\Delta R_{H,0}/R_0$ . Abszisse: Verhältnis der magnetischen Querfeldstärke  $H$  zum reduzierten Widerstandsverhältnis  $r_p = R_p/R_0$ .

recht zur Hauptachse ähnlich große Differenzen auftreten, selbst, wenn man über alle gemessenen Azimute mittelt. Auch wenn man hiervon absieht, konstatiert man doch

<sup>23</sup>) C. J. Milner, Proc. Roy. Soc. London (A) **160**, 207 (1937).



- eine nur angenäherte Gültigkeit der Kohlerschen Regel, insofern, als sich sowohl die Daten für Na wie K über ein breiteres Band verteilen; andererseits differieren aber die Wertebereiche für die verschiedenen Alkalimetalle nicht mehr voneinander, als die Kurvenzüge für ein einziges Alkalimetall. Insofern kann durch die hier mitgeteilten und dargestellten Meßergebnisse als erwiesen gelten, daß die Alkalimetalle hinsichtlich ihrer Widerstandsänderung im Querfeld einen gemeinsamen Leitungstypus bilden. Im reduzierten Kohler-Diagramm bilden die Alkalimetalle die untere Grenze, Au und Al die obere Begrenzung eines Bandes von weniger als einer Zehnerpotenz Höhe, in der die Quereffekte sämtlicher Metalle enthalten sind, deren Widerstandsvermehrung mit steigendem Querfeld nicht unbeschränkt anwächst. Wie schon früher festgestellt<sup>1)</sup>, sind dies die Metalle der I., III., V., VII. und teilweise VIII. Spalte (z. B. Rh).

Daß die hier für die Alkalien festgestellten Abweichungen von der Kohlerschen Regel in deren Voraussetzungen sinnvoll begründet liegen, wurde schon früher am Beispiel von Au<sup>11)</sup> auseinandergesetzt. Diese Regel setzt voraus, daß man mit einer mittleren isotropen Stoßzeit der Leitungselektronen rechnen darf, welche Voraussetzung bei den Alkalien wegen ihrer großen elastischen Anisotropie noch weniger als bei Au erfüllt ist. Dieselbe Ursache ist nach Kohler auch für die beobachteten Abweichungen von der Nernst-Matthiessenschen Regel maßgebend.

### 5. Messungen des Halleffektes

Wie einleitend erwähnt, wurden auch (gemeinsam mit Dr. J. Kramer) Messungen des Halleffektes der Alkalien durchgeführt, bei denen besonders die Frage der Unveränderlichkeit des Hallkoeffizienten  $A_H$  von Änderungen der Temperatur und der Feldstärke geprüft werden sollte. Da diese Messungen jetzt wieder aufgenommen werden konnten, seien hier nur einige vorläufige Ergebnisse kurz mitgeteilt. Allgemein konnte in Übereinstimmung mit den Feststellungen Meissners<sup>24)</sup> beobachtet werden, daß die Zahlenwerte für  $A_H$  bei verschiedenen Präparaten erheblich streuen. Demgegenüber ändert sich der  $A_H$ -Wert bei Übergang von Zimmertemperatur auf 20,4° abs oder bei Steigerung des Magnetfeldes bis über 40000 Gauß verhältnismäßig wenig, in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen von Kohler<sup>25)</sup>.

So wurde für ein Präparat Na 9 bei 300° abs und  $H = 34,5 \text{ kGauß}$   $10^6 \cdot A_H = -1320$ , für 78° abs  $-1240$  und für 20,4° abs  $-1270$  gefunden. Diese Zahlen weichen beträchtlich vom Wert  $10^6 \cdot A_H = -2500$  ab, den Nernst und Ettingshausen<sup>27)</sup> früher gefunden hatten. Indessen dürfte unsere Meßtechnik durch Benutzung des Dieselhörst-Kompensators und Kommutierung des Magnetfeldes überlegen sein.

Für Kalium wurde an einem ebenfalls sehr reinen Präparat K 10 bei Zimmertemperatur und  $27,5 \text{ kGauß}$   $10^6 \cdot A_H = -3500$ , bei 20,4° abs.  $-3520$  gemessen.

An einer Rb-Probe der Reinheit, wie sie auch für die  $r_T$ - und  $\Delta R_H/R$ -Messungen benutzt wurde, ergab sich  $10^6 \cdot A_H = -1800$  bei Zimmertemperatur und  $34,9 \text{ kGauß}$ , bei 90° abs und  $28,7 \text{ kGauß}$   $-1910$ . Dieser Zahlenwert beträgt nur ein Drittel des theoretischen Erwartungswertes und wird ebenso wie die Daten für die anderen Alkalien weiter kritisch untersucht werden.

<sup>24)</sup> M. Kohler, Ann. Physik (5), **34**, 23 (1939).

<sup>27)</sup> A. Ettingshausen u. W. Nernst, Wiener Ber. **94**, 650 (1886).



## Zur Empfindlichkeitsgrenze der Strahlungsempfänger

Von R. W. Pohl und F. Stöckmann

Wird die Empfindlichkeitsgrenze eines physikalischen Anzeige- oder Meßinstrumentes lediglich durch die ungeordnete Wärmebewegung begrenzt, so muß die in der verfügbaren Zeit  $t$  aufgenommene Energie mindestens ebenso groß sein wie der Boltzmannsche Energiebetrag  $k \cdot T$  (bei Zimmertemperatur rund  $4 \cdot 10^{-21}$  Wattsec). Folglich ist die Mindestleistung

$$\dot{W} = k \cdot T/t \quad (1)$$

erforderlich. Bei einem aperiodischen Galvanometer z. B. ist die Zeit  $t$  die Einstellzeit. Bei den Wellenempfängern, z. B. den Empfängern der drahtlosen Telegraphie, ist sie die Einschwingzeit der Schwingungskreise. Diese wird durch die Dämpfung bestimmt und daher durch den Frequenzbereich, auf den der Empfänger anspricht, also seine Bandbreite  $\Delta\nu$ . Es gilt  $t \approx 1/\Delta\nu$  und somit ergibt sich als kleinste nachweisbare Strahlungsleistung die bekannte Beziehung<sup>1)</sup>

$$\dot{W} \approx k T \Delta\nu. \quad (2)$$

Über die Bandbreite  $\Delta\nu$  des Empfängers kann man nur in gewissen Grenzen verfügen, man muß sie der Modulation des Senders anpassen: Die Modulation des Senders zerlegt den unbegrenzten Wellenzug der Trägerwelle in Wellenzüge endlicher Länge, die im Mittel aus  $\Delta\nu \cdot \text{sec}$  Einzelwellen (Wellenberg und Wellental) bestehen. Die Strahlung wird am besten ausgenutzt, wenn die Einschwingzeit des Empfängers ebenso groß ist wie diejenige Zeit, innerhalb der ein aus  $\Delta\nu \cdot \text{sec}$  Einzelwellen bestehender Wellenzug den Ort des Empfängers passiert. (Für gute Sprachübertragung müssen die Teilschwingungen bis zu Frequenzen 5000/sec berücksichtigt werden, also braucht man eine Bandbreite  $\Delta\nu = 5000/\text{sec}$ .)

Aus mancherlei technischen Gründen geht man auch für Sonderzwecke bei Empfängern für elektrische Wellen ungern über Einschwingzeiten  $1/\Delta\nu \approx 0,1 \text{ sec}$  hinaus. Doch kann man die Zeit  $t$  der Energieaufnahme durch Summierung vergrößern. Dieser Kunstgriff ist kürzlich von Z. Bay<sup>2)</sup> beim Nachweis schwacher Kurzwellenechos von der Mondoberfläche benutzt worden. Bay hat die Wirkung von etwa 1000 Signalen von je 0,05 sec Dauer durch elektrolytische Wasserstoff-Abscheidung summiert und so die Mondechos sicher nachgewiesen.

Die Summierung wird bei Empfängern für sichtbare Strahlung in größtem Umfang angewandt. Das bekannteste Beispiel bietet die photographische Platte. Auch die lichtelektrische Zelle, die auf dem inneren Photoeffekt beruht, arbeitet mit Summierung. Die Summierungszeit ist die thermisch bedingte mittlere Lebensdauer  $\tau$  der angeregten, Elektronen liefernden Zustände, die das Licht auf

<sup>1)</sup> H. Nyquist, *Physic. Rev.* **32**, 113 (1928).

<sup>2)</sup> Z. Bay, *Hungarica Acta Physica* **1**, 1 (1947).

photochemischem Wege erzeugt. Daraus folgt die bekannte Tatsache, daß eine Empfindlichkeitssteigerung lichtelektrischer Zellen stets nur mit einer Vergrößerung der Trägheit erkauft werden kann.

Der wichtigste Strahlungsempfänger bleibt für uns zweifellos immer noch unser Auge, und auch dieses arbeitet mit Summierung. Für das unempfindliche helladaptierte Auge beträgt die Summierungszeit<sup>3)</sup> rund  $\frac{1}{30}$  sec, für das empfindliche dunkeladaptierte hingegen rund  $\frac{1}{2}$  sec. Setzt man diese große Summierungszeit in Gl. (1) ein, so ergibt sich als erforderliche minimale Strahlungsleistung rund  $10^{-20}$  Watt, entsprechend je 1 Lichtquant in etwa 30 Sekunden.

Die empirisch beobachteten Werte sind jedoch rund 3000mal größer, d. h. das dunkeladaptierte Auge reagiert auf rund 100 Quanten/Sekunde. Auch diese Grenze ist physikalisch sinnvoll: Sie verhindert die Wahrnehmung störender statistischer Schwankungen in der Zahl der einfallenden Lichtquanten<sup>4)</sup>. In der Summierungszeit  $t = 0,5$  sec werden rund 50 Quanten aufgenommen, und das ist immerhin schon mit einer statistischen Schwankung von  $\frac{1}{7}$  verbunden. Bei einer weiteren Verkleinerung der Quantenzahl könnte keine rubige Helligkeitsempfindung mehr zustande kommen.

Wir fassen zusammen: Zweifellos bestimmt die Gl. (1) für alle Strahlungsempfänger die minimale Strahlungsleistung, mit der man die aufgenommene Energie größer machen kann als die Wärmeenergie  $kT$ . Diese minimale Leistung läßt sich durch hinreichend große Aufnahmezeit  $t$  beliebig herabsetzen. Doch kann man die dadurch bedingte Empfindlichkeitssteigerung nur dann ausnutzen, wenn, wie z. B. bei der photographischen Platte, die statistischen Schwankungen der einfallenden Strahlungsquanten nicht stören. Für die Empfindlichkeit des Auges hingegen ist als sinnvolle Grenze zu fordern, daß sich die statistischen Schwankungen gerade nicht mehr störend bemerkbar machen. Diese Grenze (etwa 50 Quanten in der Summierungszeit 0,5 sec) wird in der Tat vom Auge gerade verwirklicht.

<sup>3)</sup> Die Summierungszeit ist diejenige Zeit, innerhalb der die Empfindung lediglich durch das Produkt von Strahlungsleistung und Einstrahlungszeit bestimmt wird. — Für rasch fliegende Insekten (Libellen) hat man erheblich kürzere Summierungszeiten gefunden als für das helladaptierte Auge des Menschen.

<sup>4)</sup> R. B. Barnes und M. Czerny, Z. Physik 79, 436 (1932).

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 1. 4. 1948.)

## Die Rotationsstruktur des Bandenspektrums des Schwefelmoleküls $S_2$

Von S. Meiring Naudé

(Mit 3 Abbildungen)

### Inhaltsübersicht

Das Emissionsspektrum des  $S_2$ -Moleküls wurde mit einem Geissler-Entladungsrohr in der dritten und vierten Ordnung eines Gitters von 6,4 m in Paschen-Montierung aufgenommen. In der vierten Ordnung betrug die Dispersion 0,57 Å pro mm. Die Analyse der folgenden Banden werden hier angegeben: (1,14) bei 4433,6 Å, (2,17) bei 4747,6 Å, (3,17) bei 4651,3 Å, (3,19) bei 4937,2 Å, (4,19) bei 4842,2 Å, (4,22) bei 5309,9 Å, (5,22) bei 5193,7 Å, (5,23) bei 5359,7 Å, (6,23) bei 5249,8 Å, (6,25) bei 5596,1 Å, (7,25) bei 5472,5 Å, (7,27) bei 5840,2 Å und (8,27) bei 5709,6 Å. Bei den stärkeren Banden sind drei *R*- und drei *P*-Zweige aufgefunden worden. Die Struktur der Banden ist der der Schumann-Runge- $O_2$ -Banden vollkommen analog. Die  $S_2$ -Banden sind einem  $^3\Sigma_u^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ -Übergang zuzuschreiben. Die Werte der Konstanten  $B'_u$  und  $B'_g$  sind 0,2219 bzw. 0,2956  $\text{cm}^{-1}$ . Der Kernabstand des höheren Zustandes ist  $r_u = 2,180 \cdot 10^{-8}$  cm und des unteren Zustands  $r'_g = 1,893 \cdot 10^{-8}$  cm. Es wurde festgestellt, daß die Rotation-Niveaus mit ungeraden *K*-Werten im oberen Zustand, die mit geraden Quantenzahlen im unteren Zustand fehlen. Aus dieser Tatsache kann man schließen, daß das  $S^{32}$ -Atom keinen Kernspin besitzt.

### I. Einleitung

Schwefel wird gekennzeichnet durch ein ausgebreitetes Bandenspektrum des Moleküls  $S_2$ , das sich von 6200 bis 2400 Å erstreckt. Die Vibrationsstruktur dieses Bandensystems ist schon vielfach studiert worden, z. B. von Rosen<sup>1)</sup>, Christy und Naudé<sup>2)</sup>, und von Fowler und Vaidya<sup>3)</sup>. Christy und Naudé fanden, daß die Vibrationsdifferenzen des höheren Zustandes des  $S_2$ -Moleküls oder die  $\Delta G'$ -Werte erheblich gestört sind (siehe Tabelle 1). Dieses Resultat wurde von

Tabelle 1  
 $\Delta G'$ -Werte der  $S_2$ -Banden

$v' =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta G' =$		447	415	433	397	417	388	402	391	383	379 $\text{cm}^{-1}$

(Die Tabelle ist wie folgt zu lesen:  $\Delta G'$  zwischen  $v' = 0$  und  $v' = 1$  ist 447  $\text{cm}^{-1}$ , usw.).

<sup>1)</sup> B. Rosen, Z. Physik **43**, 69 (1927).

<sup>2)</sup> A. Christy und S. M. Naudé, Physic. Rev. **37**, 903 (1931).

<sup>3)</sup> A. Fowler und W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc. London A, **132**, 310 (1931).

Fowler und Vaidya bestätigt. Es gelang ihnen durch eingehendes Studium des Flammenspektrums des  $\text{CS}_2$ , eine vollständigere Vibrationsanalyse der  $\text{S}_2$ -Banden auszuführen, und Tabelle I ist ihrer Arbeit entnommen.

Bei dem unregelmäßigen Verhalten der  $\Delta G'$ -Werte sind starke Störungen in der Rotationsstruktur der Banden zu erwarten. Es gelang Olsson<sup>4)</sup> eine befriedigende Rotationsanalyse der (1,4), (2,4), (1,3), (2,3), (3,3), (2,2) und (3,2)-Banden in Absorption zu bekommen. Aus dieser Arbeit konnte schon ersehen werden, daß die Störungen der  $\Delta G'$ -Werte sich auch auf die Rotationsstruktur auswirken. Es ist aber unmöglich, die Störungen der Rotationsstruktur in Absorption genau zu untersuchen, weil es unmöglich ist, die Linien in der Nähe des Bandenkopfes genau auszumessen. Deshalb wurde die Rotationsanalyse der (1,14), (1,15), (2,16), (2,17), (3,17), (3,18) und (3,19)-Banden in Emission von Naudé<sup>5)</sup> unternommen. Dabei konnte auch die Vibrationsanalyse von Fowler und Vaidya und die Rotationsanalyse von Olsson bestätigt werden.

In dieser Arbeit<sup>6)</sup> traten verschiedene unerklärte Erscheinungen auf, die wohl mit den gestörten  $\Delta G'$ -Werten zusammenhängen. Um diese Erscheinungen zu erklären, wurden dann auch die (4,19), (4,22), (5,22), (5,23), (6,23), (6,25), (7,25), (7,27) und (8,27)-Banden analysiert. Obwohl die Störungen noch nicht erklärt sind, scheint es doch wichtig, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, damit man den rätselhaften Störungen in den  $\text{S}_2$ -Banden auf die Spur kommen kann. Weil die obige Arbeit schwer zugänglich ist, werden die Daten der (1,14), (2,17), (3,17) und (3,19)-Banden wiederholt und die  $\Delta_2 F'_1$ ,  $\Delta_2 F'_2$  und  $\Delta_2 F'_3$  werden mit denen von Olsson verglichen.

## II. Experimentelles

Als Lichtquelle für die  $\text{S}_2$ -Banden diente das Rohr, das in Abb. 1 gezeichnet ist. Der Schwefel wurde, durch viermalige, langsame Destillation von reinen Schwefelblüten im Vakuum gereinigt und gelangt schließlich in das Gefäß *S* der Abbildung. Die elektrische Entladung zwischen den beiden Elektroden fand durch das Kapillarrohr von 3 mm Innendurchmesser statt. Auf diese Weise wurde das Licht der Entladung konzentriert und trat aus dem Kapillarrohr durch ein Quarzfenster an einem Ende aus. Das Kondensieren von Schwefel auf dem Quarzfenster wurde durch dauernde Erwärmung des Fensters mit einer kleinen Gasflamme vermieden.

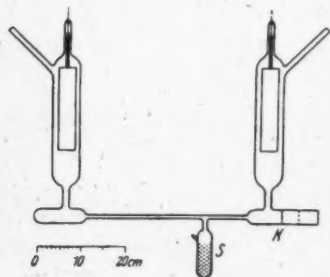


Abb. 1. Die  $\text{S}_2$ -Lichtquelle

Die Entladung durch das Rohr wurde mit einem 5 kVA-Transformator mit 12000 Volt betrieben. Der Schwefel in *S* wurde mit dem elektrischen Ofen bis etwa  $170^\circ\text{C}$  erwärmt und das Entladungsrohr durch eine Öldiffusionspumpe ausgepumpt. Der Transformator wurde nur ab und zu eingeschaltet. Wenn das Vakuum im Entladungsrohr hoch genug war, um eine Entladung aufrecht zu erhalten, entstand eine sehr starke  $\text{S}_2$ -Lichtquelle, die durch das Quarzfenster photographiert werden konnte.

<sup>4)</sup> E. Olsson, Z. Physik 100 556 (1936).

<sup>5)</sup> S. M. Naudé, South African Journal of Science 41, 128 (1945).

Das Licht dieser Lichtquelle fiel durch einen Spalt auf ein Gitter von 6,4 in, das mit Hilfe der Maschine des Herrn Prof. Gale in Chicago hergestellt und in einer Paschen-Aufstellung montiert war. Diese Montierung ist in der oben zitierten Arbeit des Verfassers<sup>1)</sup> genauer beschrieben worden.

Die (1,14), (2,17) und (3,17)-Banden wurden auf Eastman-Kodak-Nr. 33-Platten photographiert, während die anderen Banden auf Eastman-Kodak Nr. IIIF-Platten aufgenommen wurden. Die Platten waren  $2 \times 18$  Zoll groß und etwa 1 mm dick. Mit den Platten Nr. 33 war eine Aufnahme des Eisenbogenspektrums von einer halben Minute als Vergleichsspektrum ausreichend, aber mit den IIIF-Platten mußten die Aufnahmen des Vergleichsspektrums auf eine Minute verlängert werden. Im Gebiete oberhalb 5800 Å wurde auch Neon als Vergleichsspektrum benutzt. Das Neon konnte in das Entladungsrohr eingelassen werden, bevor der Schwefel erwärmt wurde. Beim Einschalten des Transformators entstand dann eine intensive Neonlichtquelle. Aufnahmen der Vergleichsspektren wurden vor jeder Aufnahme des Schwefelspektrums gemacht, während die obere Hälfte der Platten abgedeckt war. Sofort nach den Vergleichsaufnahmen wurde die Abdeckung weggenommen. Bei Aufnahmen der (1,14), (2,17) und (3,17)-Banden wurde das Corning-Noviol-Filter Nr. 3389, das alles Licht unterhalb von etwa 4210 Å absorbiert, vor den Spalt gelegt, und für die Aufnahmen der anderen Banden wurde das Noviol-Filter Nr. 3385, das Licht unterhalb von etwa 4800 Å absorbiert, benutzt. Etwa 2 Stunden genügten für eine Aufnahme der (1,14)-Bande mit ihrem Kopf bei 4433,6 Å, (2,17) bei 4747,6 Å und (3,17) bei 4651,3 Å in der dritten oder vierten Ordnung des Gitters mit einem Strom von 18 Ampère in der primären Wicklung des Transformators. Die Aufnahmen der (3,19)-Bande mit ihrem Kopf bei 4937,2 Å; (4,19), bei 4842,2 Å; (4,22), bei 5309,9 Å; (5,22), bei 5193,7 Å; (5, 23), bei 5359,7 Å; (6, 23), bei 5249,8 Å; (6,25), bei 5596,1 Å; (7,25), bei 5472,5 Å; (7,27), bei 5840,2 Å; (8,27), bei 5709,6 Å brauchten dagegen etwa 20 Stunden in der dritten Ordnung. Obwohl das Gitterzimmer mit einem Toluolregulator und einer Heizwicklung auf einem beweglichen Ventilator auf konstanter Temperatur gehalten wurde, waren die kürzeren Aufnahmen schärfer.

Die Platten wurden auf einem Komparator des Abbé-Typs, der von Herrn K. Gürgen in der Werkstatt des Instituts erbaut wurde, ausgemessen. Die 20 cm lange kalibrierte Glasskala und das Meßmikroskop vom Spiraltyp wurde von C. Zeiss, Jena, bezogen. Mit diesem Mikroskop war es möglich, die scharfen Linien auf 0,001 mm genau auszumessen. In der vierten Ordnung, wo die Dispersion des Gitters etwa 0,57 Å pro mm betrug, konnten die Wellenlängen der Linien also auf 0,001 Å genau bestimmt werden. Das würde eine Genauigkeit von etwa 0,003  $\text{cm}^{-1}$  für die Wellenzahlen bedeuten. Weil selbst bei der großen Dispersion manche Linien doppelt oder unscharf waren, wurde aber nur eine Genauigkeit von 0,01  $\text{cm}^{-1}$  in Rechnung gestellt.

Die Wellenlängen der Vergleichsspektren wurden der Zusammenstellung von Harrison, „M. I. T. Wavelength Tables (1939)“, entnommen.

Die Wellenzahlen der Bandenlinien wurden nach der folgenden Methode berechnet: Für das Ausmessen jeder Bande wurden drei Maßlinien gewählt, wovon eine etwa in der Mitte der auszumessenden Bande und die zwei anderen an den beiden Enden der Bande lagen. Eine Gleichung zweiter Ordnung für die Wellenlängen wurde aus diesen drei Linien berechnet. Die Genauigkeit dieser Gleichung wurde durch Vergleichen der berechneten Wellenlängen der dazwischenliegenden Fe- oder Ne-Linien mit den in Harrisons Tabellen angegebenen Wellenlängen



geprüft. Wenn die Übereinstimmung befriedigend (innerhalb  $0,003 \text{ \AA}$ ) war, wurde die Gleichung benutzt, um die Wellenlängen von Punkten auf der Platte, die 1 mm auseinander lagen, zu berechnen. Diese Wellenlängen wurden umgerechnet in Wellenzahlen im Vakuum mit Hilfe von Kayzers „Tabelle der Schwingungszahlen“. Die Dispersion in Wellenzahlen für jeden Millimeter der Platte war jetzt bekannt, und die Wellenzahlen der Linien, die in jedem Millimeter-Gebiet lagen, wurden durch Interpolation auf einer Marchant-Model-CTIOM-Rechenmaschine berechnet.

Das Auflösungsvermögen in der vierten Ordnung des Gitters war etwa 300000, was ungefähr 75 Prozent des Wertes ist, den man von einem Gitter mit einer Oberfläche von 5,5 Zoll und 18000 Linien pro Zoll erwarten kann. Selbst bei diesem großen Auflösungsvermögen waren einige Linien noch nicht aufgelöst.

### III. Die Resultate

Die  $S_2$ -Banden sind nach Rot abschattiert. Unter höherer Dispersion scheinen die ungestörten Banden einen stärkeren und einen schwächeren Kopf zu haben, welch letzterer etwa 7 oder  $8 \text{ cm}^{-1}$  an der violetten Seite des starken Kopfes liegt. Bei den gestörten Banden (2,16) und (2,17) scheint der schwächere Kopf etwa  $31 \text{ cm}^{-1}$  an der violetten Seite des starken Kopfes zu liegen, bei (4,19), (4,22), (6,23), (6,24) und (6,25) etwa  $27 \text{ cm}^{-1}$ , und bei (7,25) und (7,27) etwa  $25 \text{ cm}^{-1}$  an der kurzwelligen Seite des starken Kopfes. Bei kleiner Dispersion sind die starken Köpfe am deutlichsten und werden gewöhnlich als Bandenköpfe ausgemessen und bei der Vibrationsanalyse benutzt.

Fast alle Linien der (3,17), (3,19), (5,22) und (5,23)-Banden konnten in sechs Bandenzweige eingegliedert werden. Bei den (2,16), (4,19) und (4,22)-Banden konnten auch sechs Bandenzweige aufgefunden werden, aber bei den anderen Banden ist es nur gelungen vier Zweige zu finden. Die zwei anderen sind wahrscheinlich zu schwach, aber es ist doch bemerkenswert, daß nicht alle Bandenlinien in die vier gefundenen Zweige eingeordnet werden konnten.

Die sechs Zweige stimmen mit den drei  $R$ - und drei  $P$ -Zweigen überein, die man von einem  $^2\Sigma \rightarrow ^3\Sigma$ -Übergang erwarten würde. Die Resultate stimmen mit der Analyse von Olsson<sup>1)</sup> überein und sind auch der Analyse der Schumann-Runge-Banden von  $O_2$  analog, welche von Ossenbrüggen<sup>2)</sup> und Lochte-Holtgreven und Dieke<sup>3)</sup> analysiert wurden.

Tabelle 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 und 14 geben die Wellenzahlen der Zweige der (1,14), (2,17), (3,17), (3,19), (4,19), (4,22), (5,22), (5,23), (6,23), (6,25), (7,25), (7,27) und (8,27)-Banden. Die Einordnung der Zweige als  $R_1$ -,  $R_2$ -,  $R_3$ -,  $P_1$ -,  $P_2$ - und  $P_3$ -Zweige wird weiter unten besprochen werden. In der ersten Spalte wird die Quantenzahl  $K$  der Linien der Zweige angegeben. Dann folgt die Wellenzahl der Linie in  $\text{cm}^{-1}$ . Die eingeklammerte Zahl hinter jeder Wellenzahl gibt die visuelle Schätzung der Linienintensität auf der photographischen Platte an.  $f$  oder  $d$  nach dieser Zahl bedeuten eine breite, verwaschene bzw. eine doppelte Linie. Die Ziffer außerhalb der eingeklammerten Zahl gibt die Anzahl Linien an, denen die Linie zugeordnet wurde, wenn dies mehr als eine ist. Die Linien der  $R_1$ - und  $P_1$ -Zweige der (2,17)-Bande konnten nicht bis zu den kleinen  $K$ -Werten verfolgt werden. Dies ist wahrscheinlich den obengenannten Störungen zuzuschreiben.

<sup>1)</sup> W. Ossenbrüggen, Z. Physik 49, 167 (1928).

<sup>2)</sup> W. Lochte-Holtgreven und G. H. Dieke, Ann. Physik (3), 7, 937 (1929).

K	
1	225
3	
5	
7	
9	
11	
13	
15	
17	
19	
21	
23	
25	
27	
29	
31	
33	
35	
37	224
39	
41	
43	
45	
47	
49	
51	
53	
—	
—	

K	
17	
19	
21	
23	
25	
27	
29	
31	21
33	
35	
37	
39	
41	
43	
45	20



Tabelle 2  
Wellenzahlen der Linien des (1,14) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
1	22556,14 ( $\frac{1}{2}$ ) <sup>2</sup>	—	—	22553,94 (1) <sup>2</sup>	—	—
3	56,14 ( $\frac{1}{2}$ ) <sup>2</sup>	—	—	52,37 (2) <sup>2</sup>	—	—
5	55,83 ( $\frac{1}{2}$ )	22548,44 (2f) <sup>2</sup>	22548,96 (0)	50,37 (2) <sup>2</sup>	22543,57 (0)	22544,43 (1)
7	55,06 (3f)	47,96 (3) <sup>2</sup>	48,44 (2f) <sup>2</sup>	47,96 (3) <sup>2</sup>	41,36 ( $\frac{1}{2}$ )	42,30 (1)
9	53,94 (1) <sup>2</sup>	47,13 (2)	47,62 (0)	45,13 (5) <sup>2</sup>	38,70 ( $\frac{1}{2}$ )	39,81 ( $\frac{1}{2}$ )
11	52,37 (2) <sup>2</sup>	45,80 (2)	46,43 (1)	41,93 (4) <sup>2</sup>	35,63 ( $\frac{1}{2}$ f)	36,84 ( $\frac{1}{2}$ )
13	50,37 (2) <sup>2</sup>	44,12 (2)	44,80 (1)	38,21 (3) <sup>2</sup>	32,21 ( $\frac{1}{2}$ )	33,40 (2)
15	47,96 (3) <sup>2</sup>	42,02 (1)	42,69 (2)	34,10 (4) <sup>2</sup>	28,35 (1)	29,54(10f) <sup>2</sup>
17	45,13 (5) <sup>2</sup>	39,51 (1)	40,21 (2)	29,54(10f) <sup>2</sup>	24,05 (1)	25,29 (4) <sup>2</sup>
19	41,93 (4) <sup>2</sup>	36,58 (2)	37,15 (1)	24,61 (6) <sup>2</sup>	19,31 (2)	20,43 (2)
21	38,21 (3) <sup>2</sup>	33,25 (2)	33,62 (2)	19,22 (4) <sup>2</sup>	14,27 (4) <sup>2</sup>	15,21 (1)
23	34,10 (4) <sup>2</sup>	29,54(10f) <sup>2</sup>	29,54(10f) <sup>2</sup>	13,38 (2d) <sup>2</sup>	08,75 (2)	09,48 (1)
25	29,54(10f) <sup>2</sup>	25,29 (4) <sup>2</sup>	25,07 (2)	07,17 (2)	02,82 (1)	03,21 ( $\frac{1}{2}$ d)
27	24,61 (6) <sup>2</sup>	20,75 (2)	19,93 (2)	00,49 (2)	22496,48 (4) <sup>2</sup>	22496,48 (4) <sup>2</sup>
29	19,22 (4) <sup>2</sup>	15,78 (3)	14,27 (4) <sup>2</sup>	22493,40 (2)	89,75 (3)	89,20 (1f)
31	13,38 (2d) <sup>2</sup>	10,38 (4)	08,01 (1)	85,85 (1)	82,58 (4)	81,35 (1)
33	06,96 (2)	04,54 (2)	01,08 (2)	77,78 (2)	75,02 (1)	72,87 (1)
35	00,19 (1)	22498,28 (1)	22493,51 (2)	69,33 (2)	67,04 (3)	63,81 (1)
37	22492,76 (4)	91,55 (3)	85,38 ( $\frac{1}{2}$ f)	60,31 (4)	58,61 (2)	54,03 (2)
39	84,94 (1)	84,23 (2)	76,40 (1)	50,83 (2)	49,72 (4)	43,62 ( $\frac{1}{2}$ )
41	76,60 (1)	—	66,79 (1)	40,84 (1)	40,23 (2)	32,47 ( $\frac{1}{2}$ )
43	67,60 (1)	—	56,57 ( $\frac{1}{2}$ f)	30,30 (1) <sup>2</sup>	30,30 (1) <sup>2</sup>	—
45	58,04 (1)	—	—	19,20 (1)	—	—
47	47,84 (1)	—	—	07,48 (1)	—	—
49	37,01 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	22395,16 (1)	—	—
51	25,45 (2)	—	—	82,16 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—
53	13,33 ( $\frac{1}{2}$ f)	—	—	68,50 (1)	—	—
—	—	—	—	54,13 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—
—	—	—	—	39,19 (0)	—	—

Tabelle 3  
Wellenzahlen der Linien der (2,17) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
17	—	—	21060,33 (2)	—	—	21045,23 (0)
19	—	21046,98 (1)	57,85 (1)	—	21029,94 (3)	40,96 (3)
21	—	44,29 (3)	54,96 (2)	—	25,16 (1)	36,36 (1f)
23	—	40,51 (3)	51,69 (2f)	—	20,18 (4) <sup>2</sup>	31,30 (1f)
25	—	36,50 (4f)	47,89 (3)	—	14,35 (2)	25,77 (1)
27	—	32,10 (2)	43,73 (2)	—	08,16 (2)	19,87 ( $\frac{1}{2}$ )
29	—	27,35 (3)	39,10 (3)	—	01,66 (4)	13,56 (4)
31	21045,05 (2)	22,26 (2)	34,08 (3)	21017,75 (1)	20994,79 (4)	06,79 (2)
33	39,33 (3)	16,78 (4)	28,62 (3)	10,16 (2)	87,66 (3)	20999,60 (2)
35	33,27 (6)	10,84 (5)	22,71 (2)	02,32 (2)	79,92 (2)	91,97 (1)
37	26,88 (5)	04,49 (4)	16,30 (3)	20994,15 (7) <sup>2</sup>	71,84 (6f) <sup>2</sup>	83,90 (2)
39	20,18 (4) <sup>2</sup>	20997,74 (10) <sup>2</sup>	09,42 (2)	85,67 (5) <sup>2</sup>	63,44 (2)	75,36 (3)
41	13,05 (4)	90,56 (4)	02,04 (3)	76 82 (2)	54,54 (3)	66,32 (5f) <sup>2</sup>
43	05,59 (3)	82,94 (3)	20994,15 (7) <sup>2</sup>	67,58 (3)	45,26 (3f) <sup>2</sup>	56,86 (2)
45	20997,74 (10) <sup>2</sup>	74,84 (2)	85,67 (5) <sup>2</sup>	58,01 (3)	35,48 (3)	46,82 (2)

Tabelle 3  
(Fortsetzung)

K	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
47	89,47 (3)	66,32 (5f) <sup>a</sup>	76,61 (1)	48,03 (3)	25,29 (2)	36,22 (1)
49	80,82 (2f)	57,20 (2)	66,85 (2)	37,69 (4)	14,59 (2)	25,02 (2)
51	71,84 (6f) <sup>a</sup>	47,56 (4)	56,38 (1)	26,97 (3)	03,38 (2)	13,16 (1)
53	62,33 (2)	37,34 (2)	45,26 (3f) <sup>a</sup>	15,78 (4)	20891,65 (3)	00,54 (1)
55	52,45 (3f)	26,54 (2f)	—	04,23 (3)	79,33 (3)	20887,14 ( $\frac{1}{2}$ )
57	42,13 (2)	14,95 (1)	—	20892,24 (3)	66,37 ( $\frac{1}{2}$ )	73,12 (1)
59	31,32 (2)	02,69 (1)	—	79,83 (3)	52,76 ( $\frac{1}{2}$ f)	—
61	19,94 (2f)	20889,60 ( $\frac{1}{2}$ )	—	66,90 (2)	38,39 (2)	—
63	07,93 (1)	75,64 (1)	—	53,40 (5) <sup>a</sup>	23,14 (0)	—
65	20895,48 (1)	—	—	39,51 (1)	—	—
67	82,20 (2)	—	—	24,62 (0)	—	—
69	68,30 (1f)	—	—	—	—	—

Tabelle 4  
Wellenzahlen der Linien der (3,17) Bande

K	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$P_1$	$P_2$	$P_3$
3	21497,71 (0)	—	21491,19 (2) <sup>a</sup>	21493,93 (0)	—	21488,89 (3f) <sup>a</sup>
5	21497,51 ( $\frac{1}{2}$ )	21491,19 (2) <sup>a</sup>	21491,19 (2) <sup>a</sup>	21492,13 (2f)	—	87,11 (2) <sup>a</sup>
7	96,88 (1)	90,53 (1)	90,86 (2)	89,78 (3)	—	85,04 (1f)
9	95,85 (2)	89,51 (1)	90,18 (4f) <sup>a</sup>	87,11 (2) <sup>a</sup>	21481,38 (2)	82,48 (2f) <sup>a</sup>
11	94,36 (2)	88,07 (1)	88,89 (3f) <sup>a</sup>	83,96 (2) <sup>a</sup>	78,26 (2f)	79,51 (2) <sup>a</sup>
13	92,52 (2)	86,20 (2)	87,11 (2) <sup>a</sup>	80,47 (2)	74,66 (0f)	75,96 (1)
15	90,18 (4f) <sup>a</sup>	83,96 (2) <sup>a</sup>	85,04 (1f)	76,52 (2)	70,65 (2) <sup>a</sup>	72,21 (6) <sup>a</sup>
17	87,57 (2)	81,23 (3)	82,48 (2f) <sup>a</sup>	72,21 (6) <sup>a</sup>	66,28 (4) <sup>a</sup>	67,90 (6) <sup>a</sup>
19	84,49 (2)	78,10 (1f)	79,51 (2) <sup>a</sup>	67,39 (2)	61,47 (6f) <sup>a</sup>	63,13 (1)
21	80,96 (3)	74,58 (1f)	76,10 (4)	62,21 (3)	56,25 (4f)	57,96 (2)
23	76,99 (1)	70,65 (2) <sup>a</sup>	72,21 (6) <sup>a</sup>	56,60 (3)	50,56 (4) <sup>a</sup>	52,41 (3)
25	72,65 (2)	66,28 (4) <sup>a</sup>	67,99 (2)	50,56 (4) <sup>a</sup>	44,47 (2)	46,41 (3)
27	67,90 (6) <sup>a</sup>	61,55 (6f) <sup>a</sup>	63,34 (2)	44,11 (3)	37,96 (2)	40,03 (3) <sup>a</sup>
29	62,72 (4)	56,44 (3)	58,23 (3)	37,23 (2)	31,14 (2)	33,16 (3)
31	57,08 (4)	50,95 (5f)	52,62 (2)	29,92 (3)	23,88 (2)	25,90 (4)
33	51,08 (5f)	45,02 (4f)	46,57 (3f)	22,19 (2)	16,24 (1)	18,16 (3f)
35	44,58 (2)	38,74 (1)	40,03 (3) <sup>a</sup>	14,05 (2)	08,27 (2f) <sup>a</sup>	09,95 (3)
37	37,69 (2)	32,07 (2)	33,02 (3)	05,48 (4)	21399,84 (1f)	01,27 (3)
39	30,39 (5)	25,00 (3)	25,41 (4)	21396,47 (4) <sup>a</sup>	90,99 (.)	21392,11 (2)
41	22,60 (2)	17,56 (2)	17,14 (1f)	87,06 (4)	81,80 (2)	82,32 (3)
43	14,38 (3)	09,71 (3)	08,27 (2f) <sup>a</sup>	77,17 (3)	72,16 (4f)	72,02 (2f)
45	05,68 (2f)	01,46 (2)	21398,73 (2)	66,82 (3f)	62,30 (2)	61,00 (3f)
47	21396,47 (4) <sup>a</sup>	21392,81 (3)	88,27 (1)	55,98 (3)	51,94 (3)	49,25 (1)
49	86,72 (2)	83,65 (4)	77,06 ( $\frac{1}{2}$ )	44,69 (2)	41,15 (2)	36,71 ( $\frac{1}{2}$ )
51	76,38 (2)	74,05 (2)	65,18 (1)	32,85 (3)	29,89 (2)	23,46 (2)
53	65,44 (1)	63,95 (2)	—	20,41 (3)	18,02 (2)	09,53 (0f)
55	53,78 (2)	53,55 (2)	—	07,34 (1)	05,82 (2)	—
57	41,37 (0)	42,77 (1)	—	21293,59 (1)	—	—
59	28,12 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	79,07 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—
61	13,93 (0)	—	—	63,69 (2)	—	—
—	—	—	—	47,41 (1)	—	—

Tabelle 5. Wellenzahlen der Linien der (3,19) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
5	20257,10 (0)	—	—	20251,67 (0)	—	—
7	56,38 (0)	20249,19 (1d)	—	49,26 (1)	—	—
9	55,47 ( $\frac{1}{2}$ )	48,56 (1)	—	46,72 (1)	20240,40 (2) <sup>a</sup>	—
11	54,18 (1)	47,25 (1)	20247,95 (3f)	43,76 (1)	37,48 ( $\frac{1}{2}$ )	—
13	52,45 (1)	45,57 ( $\frac{1}{2}$ )	46,48 (0)	40,40 (2) <sup>a</sup>	34,05 (2) <sup>a</sup>	20235,37 (0)
15	50,37 (1)	43,51 (1)	44,59 (1)	36,68 (1)	30,26 (1)	31,71 ( $\frac{1}{2}$ )
17	47,90 (3)	40,99 (1)	42,24 (1)	32,48 (1)	26,06 (1)	27,63 (2)
19	45,02 (2)	38,11 (3) <sup>a</sup>	39,53 (1)	27,94 (2)	21,45 (1)	23,17 (3)
21	41,75 (2)	34,83 (1)	36,34 (2)	23,03 (3)	16,46 (1f)	18,26 (1)
23	38,11 (3) <sup>a</sup>	31,19 (1)	32,88 (1)	17,69 (1)	11,08 (1f)	13,06 (4) <sup>a</sup>
25	34,05 (2) <sup>a</sup>	27,16 (2)	28,92 (3)	11,95 (2)	05,33 (1)	07,32 (4) <sup>a</sup>
27	29,61 (2)	22,80 (2)	24,62 (2)	05,83 (2)	20199,25 (5) <sup>a</sup>	01,25 (2)
29	24,78 (3)	18,05 (2)	19,87 (2)	20199,25 (5) <sup>a</sup>	92,71 (1)	20194,83 (3f)
31	19,55 (2)	12,96 (4) <sup>a</sup>	14,66 (2f)	92,37 (3)	85,87 (2)	87,89 (1)
33	13,94 (2)	07,40 (4) <sup>a</sup>	09,05 (2)	85,07 (3)	78,63 (4)	80,60 (3f)
35	07,92 (3)	01,56 (4f) <sup>a</sup>	02,99 (2)	77,37 (2)	71,05 (3)	72,86 (2)
37	01,46 (4f) <sup>a</sup>	20195,89 (3)	20196,41 (2)	69,26 (1)	63,13 (3)	64,69 (2)
39	20194,65 (3f) <sup>a</sup>	88,52 (3f)	89,31 (3)	60,74 (2)	54,80 (2)	56,00 (2)
41	87,40 (2)	81,91 (3)	81,65 (2)	51,83 (2)	46,12 (2)	46,75 (1)
43	79,72 (3f)	74,63 (2)	73,29 (2)	42,49 (2)	37,09 (3f)	36,98 (2f)
45	71,55 (2)	66,97 (3)	64,26 (1)	32,72 (1f)	27,72 (3)	26,58 (1)
47	62,98 (2)	58,89 (2)	54,46 (0)	22,49 (3)	17,97 (2)	15,39 ( $\frac{1}{2}$ )
49	53,86 (1)	50,38 (3)	43,81 (0)	11,77 (2)	07,80 (1)	03,50 (0)
51	44,17 (1)	41,25 (1)	—	00,59 (1)	20097,23 (1)	—
53	33,81 (1f)	—	—	20088,78 (2)	86,02 (2)	—
55	22,93 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	76,46 (1)	—	—
57	11,20 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	63,43 (0)	—	—
59	20098,72 (0)	—	—	49,69 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—

Tabelle 6. Wellenzahlen der Linien der (4,19) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
7	20673,48 ( $\frac{1}{2}$ )	20646,94 ( $\frac{1}{2}$ f)	—	—	20640,52 ( $\frac{1}{2}$ )	—
9	71,98 (1f)	45,92 ( $\frac{1}{2}$ )	—	20663,11 ( $\frac{1}{2}$ )	37,80 (2)	—
11	70,32 (5)	44,66 (2)	20656,39 ( $\frac{1}{2}$ )	60,23 ( $\frac{1}{2}$ f)	34,78 (1)	20646,94 ( $\frac{1}{2}$ )
13	68,40 (3)	43,14 ( $\frac{1}{2}$ )	55,02 ( $\frac{1}{2}$ )	—	31,56 (4)	43,76 (0)
15	66,00 ( $\frac{1}{2}$ )	41,19 (2)	53,18 (1) <sup>a</sup>	52,69 (3)	27,86 (1)	40,17 ( $\frac{1}{2}$ )
17	63,38 ( $\frac{1}{2}$ )	38,87 (2)	50,94 (1)	48,14 ( $\frac{1}{2}$ )	23,78 (6) <sup>a</sup>	36,14 (5) <sup>a</sup>
19	60,35 (1)	36,14 (5) <sup>a</sup>	48,33 ( $\frac{1}{2}$ )	43,43 (0)	19,31 (2)	31,86 (0)
21	56,97 (2)	33,04 (3)	45,30 (1)	38,41 ( $\frac{1}{2}$ )	14,53 (2)	27,04 (·) <sup>a</sup>
23	53,18 (1) <sup>a</sup>	29,44 (4)	41,85 (1f)	32,92 (2)	09,24 (4)	21,86 (2)
25	49,04 (1)	25,50 (2)	37,81 (2)	27,04 (3) <sup>a</sup>	03,63 (3) <sup>a</sup>	16,34 ( $\frac{1}{2}$ )
27	44,49 (1)	21,15 (4)	33,40 ( $\frac{1}{2}$ ) <sup>a</sup>	20,84 (1)	20597,56 (2f)	10,15 ( $\frac{1}{2}$ )
29	39,55 (4)	16,44 (d) <sup>a</sup>	28,55 (2) <sup>a</sup>	14,13 (1)	91,11 (2)	03,63 (3) <sup>a</sup>
31	34,21 (3)	11,17 (2f)	23,27 (0)	07,18 (2d)	84,26 (5)	20596,57 ( $\frac{1}{2}$ )
33	28,55 (2) <sup>a</sup>	05,36 (2)	17,40 (0)	20599,73 (4)	76,87 (3)	89,16 (0)
35	22,44 (1)	20599,18 (2)	11,11 (1f)	91,98 (2)	68,96 (1)	—
37	15,85 (1f)	91,98 (2)	—	83,79 (3)	60,75 (3f)	—
39	08,88 (2)	85,76 (2)	—	75,14 (3f)	51,41 ( $\frac{1}{2}$ )	—
41	01,50 (2)	78,16 (1)	—	66,09 (2)	43,10 ( $\frac{1}{2}$ )	—
43	20593,67 (2)	70,16 (3)	—	56,67 (3)	34,33 ( $\frac{1}{2}$ )	—
45	85,15 (0)	—	—	46,72 (1)	—	—
47	76,12 (0)	—	—	36,08 (4f)	—	—
49	66,62 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	25,03 (2)	—	—
51	56,33 (4)	—	—	13,28 (0)	—	—
53	45,62 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	—	—	—
55	34,33 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	20488,37 (0)	—	—

Tabelle 7  
Wellenzahlen der Linien der (4,22) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
3	18855,68 (0)	—	—	—	—	—
5	55,36 (0)	18828,03 (2)	—	—	—	—
7	54,83 (0)	27,76 (1)	—	—	—	—
9	53,82 (½)	27,11 (0f)	—	18845,28 (3)	18818,81 (3f) <sup>2</sup>	—
11	52,46 (½f)	26,14 (2)	18837,71 (½f)	42,32 (1)	16,23 (½f)	—
13	50,86 (3)	24,89 (1)	36,73 (½)	39,06 (1fd)	13,26 (1) <sup>2</sup>	18825,43 (3f) <sup>2</sup>
15	48,94 (2f)	23,20 (3)	35,19 (1)	35,36 (2f)	09,86 (2f)	22,21 (1f) <sup>2</sup>
17	46,57 (1)	21,17 (5f)	33,31 (½)	31,41 (½)	06,07 (4fd)	18,59 (½f)
19	43,95 (2)	18,81 (3f) <sup>2</sup>	31,03 (½)	27,03 (0f)	02,05 (1)	14,57 (1f)
21	40,89 (2)	16,09 (2f)	28,39 (½)	22,27 (1f)	18797,53 (2f)	10,14 (4f) <sup>2</sup>
23	37,56 (2f)	13,00 (2)	25,43 (3f) <sup>2</sup>	17,28 (2)	92,76 (2)	05,50 (2)
25	33,91 (2)	09,50 (2)	21,83 (2)	11,88 (3)	87,61 (2)	00,31 (½)
27	29,84 (5)	05,64 (3)	17,74 (2f)	06,16 (4d)	82,07 (3)	18794,62 (2f)
29	25,43 (3f) <sup>2</sup>	01,42 (2)	13,26 (1) <sup>2</sup>	00,05 (1)	76,19 (3)	88,43 (½f)
31	20,68 (3)	18796,82 (2)	08,37 (1)	18793,65 (1)	69,90 (3)	—
33	15,64 (3f)	91,65 (2)	—	86,89 (2)	63,16 (3)	—
35	10,14 (4f)	—	—	79,70 (3)	55,94 (4f) <sup>2</sup>	—
37	04,34 (4f)	—	—	72,26 (2)	—	—
39	18798,10 (2)	—	—	64,37 (3)	—	—
41	—	—	—	56,00 (3)	—	—
43	—	—	—	47,16 (2)	—	—
45	—	—	—	—	—	—

Tabelle 8  
Wellenzahlen der Linien der (5,22) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
5	19257,57 (0)	19248,15 (1f) <sup>2</sup>	19245,15 (1f) <sup>2</sup>	19252,24 (0)	—	—
7	56,84 (0)	—	19247,96 (2f) <sup>2</sup>	50,04 (1f)	19241,21 (0)	19242,18 (0)
9	55,80 (0)	46,60 (0)	47,24 (½f)	—	38,65 (½)	39,78 (0)
11	54,41 (1f)	45,31 (½)	46,10 (½)	44,29 (0)	35,73 (0)	36,98 (½)
13	52,67 (½)	43,62 (½)	44,64 (½)	40,92 (½)	32,33 (0)	33,78 (1)
15	50,51 (½)	41,63 (1f)	42,78 (½)	37,10 (2f)	28,60 (½)	30,17 (0)
17	47,96 (2f) <sup>2</sup>	39,18 (½)	40,51 (2)	32,98 (1)	24,48 (4) <sup>2</sup>	26,22 (1f)
19	45,04 (1)	36,38 (½f)	37,85 (2)	28,40 (1)	19,99 (1)	21,76 (½)
21	41,74 (1f)	33,20 (3)	34,77 (2)	23,42 (2)	15,13 (½)	16,99 (5) <sup>2</sup>
23	38,02 (1)	29,69 (1)	31,27 (2)	18,08 (5f) <sup>2</sup>	09,89 (½)	11,83 (1)
25	33,91 (1)	25,78 (2f)	27,37 (2f)	12,30 (3)	04,31 (1)	06,21 (8) <sup>2</sup>
27	29,40 (1)	21,55 (2)	22,98 (1)	06,21 (8) <sup>2</sup>	19198,36 (½)	00,21 (½f)
29	24,48 (4) <sup>2</sup>	16,99 (5) <sup>2</sup>	18,16 (5f) <sup>2</sup>	19199,63 (1f)	92,06 (2)	19193,77 (2)
31	19,16 (2)	12,01 (2)	12,83 (2)	92,69 (3)	85,36 (5f) <sup>2</sup>	86,86 (2)
33	13,38 (1)	06,72 (2)	06,96 (1)	85,36 (5f) <sup>2</sup>	78,40 (2)	79,42 (1)
35	07,19 (½)	01,05 (2)	00,49 (4) <sup>2</sup>	77,51 (2)	70,98 (1)	71,49 (1)
37	00,49 (½)	19195,03 (2f)	93,32 (4) <sup>2</sup>	69,19 (2f)	63,31 (2)	62,89 (½)
39	19193,32 (4) <sup>2</sup>	88,58 (2)	85,46 (3f) <sup>2</sup>	60,53 (3)	55,17 (2)	53,69 (½)
41	85,46 (3f) <sup>2</sup>	81,56 (2f)	76,73 (½)	51,25 (½)	46,67 (1)	43,69 (½)
43	77,15 (0)	73,46 (½)	67,30 (0)	41,49 (1)	37,63 (1)	—
45	68,13 (½)	—	57,03 (0f)	31,07 (1)	27,44 (½)	21,38 (0)
47	58,32 (0)	—	46,16 (0)	19,95 (½)	—	09,06 (0)
49	47,58 (0)	—	—	08,06 (½)	—	19096,17 (0f)
51	36,06 (0)	—	—	19095,37 (1)	—	—
—	—	—	—	81,76 (2)	—	—

Tabelle 9  
Wellenzahlen der Linien der (5,23) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
5	18662,77 (0f)	18652,89 (6f)	—	57,52 (0)	18648,36 (0)	—
7	62,20 (2)	—	—	55,41 (1)	46,30 (0)	—
9	61,28 (1)	51,74 ( $\frac{1}{2}$ f)	18652,33 (0f)	52,89 (6f)	43,78 (0)	—
11	59,99 (2)	50,52 (1)	51,29 ( $\frac{1}{2}$ )	49,90 (3f)	40,90 ( $\frac{1}{2}$ )	18642,16 (0f)
13	58,31 (1)	48,91 (2)	49,90 (3f)	46,55 (1)	37,63 (1)	39,01 (3)
15	56,24 (3)	46,98 (1)	48,20 ( $\frac{1}{2}$ )	42,86 (1)	33,99 (1)	35,57 (5)
17	53,81 (2)	44,69 (2)	46,01 (2)	38,79 (2)	29,97 (3fd)	31,09 (1)
19	51,01 (2)	42,04 (2f)	43,47 (1)	34,35 (2)	25,61 (2)	27,42 (1)
21	47,81 (2)	39,01 (3)	40,56 (4)	29,50 (2)	20,90 (2)	22,79 (1)
23	44,24 (3)	35,57 (5)	37,20 (2)	24,29 (3)	15,81 (2)	17,74 (2)
25	40,32 (3)	31,86 (3)	33,44 (2)	18,67 (5)	10,37 (2)	12,35 (3)
27	35,96 (2)	27,81 (3)	29,26 (3)	12,74 (2)	04,59 (2)	06,41 (5)
29	31,22 (2)	23,40 (4)	24,62 (2)	06,41 (5)	18598,47 (2)	00,21 (1)
31	26,09 (3)	18,67 (5)	19,51 (2)	18599,60 (3)	91,99 (4)	18593,56 (3fd)
33	20,53 (2)	13,55 (3)	13,85 (2)	92,44 (2)	85,21 (3)	86,36 (5fd)
35	14,55 (4)	08,10 (6)	07,58 (2)	84,85 (3)	78,07 (3)	78,57 (2)
37	08,10 (6)	02,31 (3)	00,67 (1)	76,81 (4)	70,60 (2)	70,26 (1)
39	01,13 (2)	18596,14 (3)	18593,03 (1)	68,36 (2)	62,75 (2)	61,27 (1)
41	18593,63 (3fd)	89,42 (2)	84,65 (2)	59,37 (3)	54,51 (3)	51,55 (2f)
43	85,56 (2)	81,57 (2)	75,41 ( $\frac{1}{2}$ )	49,85 (1)	45,73 (3)	40,99 (4f)
45	76,81 (4)	—	65,47 ( $\frac{1}{2}$ )	39,73 (1)	35,83 (1)	29,78 (2)
47	67,27 ( $\frac{1}{2}$ )	—	54,97 (2)	28,93 (1)	—	17,88 ( $\frac{1}{2}$ )
49	56,88 (2f)	—	—	17,36 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—
51	45,73 (3)	—	—	05,02 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—
53	—	—	—	18491,76 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—
55	20,41 ( $\frac{1}{2}$ )	—	—	77,57 (0)	—	—

Tabelle 10  
Wellenzahlen der Linien der (6,23) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
5	—	19039,08 (1)	—	—
7	19065,76 ( $\frac{1}{2}$ )	38,57 (3)	—	19032,34 ( $\frac{1}{2}$ )
9	64,57 (0)	37,83 (6) <sup>2</sup>	19056,32 (1) <sup>2</sup>	29,86 (1)
11	63,02 (1f)	36,66 (3)	53,13 (3)	27,00 (1)
13	61,16 (2f)	35,33 (6)	49,66 ( $\frac{1}{2}$ )	23,69 (2)
15	58,86 (3f)	33,12 (8) <sup>2</sup>	45,64 (2)	20,13 (2)
17	56,32 (1) <sup>2</sup>	30,76 (3)	41,41 (2)	16,09 (3)
19	53,38 (2)	27,96 (6)	36,79 (2f)	11,71 (4)
21	50,04 (2)	24,73 (3)	31,89 (1)	06,83 (2)
23	46,35 (3)	21,11 (3)	26,58 (2)	01,57 (10f) <sup>3</sup>
25	42,31 (2)	16,99 (2)	20,76 (2)	18995,91 (5)
27	37,87 (6) <sup>2</sup>	12,43 (6f)	14,77 (2)	89,75 (4)
29	33,12 (8) <sup>2</sup>	07,27 (4f)	08,38 (2)	83,08 (3)
31	27,85 (2)	01,57 (10f) <sup>3</sup>	01,49 (2f)	75,90 (3)
33	22,14 (6f)	18995,27 (3)	18994,21 (4)	68,19 (2)
35	15,89 (2)	88,26 (2)	84,43 (5)	59,82 (3) <sup>2</sup>
37	09,11 (1f)	80,52 (4)	78,17 (5)	50,78 (3)
39	01,60 (10f) <sup>3</sup>	71,84 (1)	69,36 (1)	40,90 (3f)
41	18993,43 (3)	62,26 (3)	59,82 (3) <sup>2</sup>	30,22 (1)
43	84,24 (3)	51,68 (2)	49,63 (1)	18,64 (2)
45	75,00 (5)	40,07 (3)	38,41 ( $\frac{1}{2}$ )	06,01 ( $\frac{1}{2}$ )
47	64,87 (0)	27,56 (1)	27,07 (0)	18892,38 (1)
49	—	13,96 (2)	14,91 (1)	77,67 ( $\frac{1}{2}$ f)
51	—	18899,28 (3)	—	62,18 (1)

Tabelle 11  
Wellenzahlen der Linien der (6,25) Bande

K	$R_1$	$R_2$	$P_1$	$P_2$
7	—	17866,43 (0)	—	17861,89 ( $\frac{1}{2}$ f)
9	17894,05 (0)	66,11 (1) <sup>a</sup>	17887,06 (0)	59,86 (0f)
11	92,96 ( $\frac{1}{2}$ )	65,40 ( $\frac{1}{2}$ )	84,44 ( $\frac{1}{2}$ )	57,48 (2)
13	91,52 (1)	64,41 (3f)	81,49 (0f)	54,74 ( $\frac{1}{2}$ )
15	89,76 (1f)	62,98 (3)	78,18 (0)	51,68 (1)
17	87,71 (0)	61,24 (3)	74,51 ( $\frac{1}{2}$ )	48,28 (2)
19	85,29 (3)	59,04 (3) <sup>a</sup>	70,48 (1)	44,43 (1)
21	82,56 (1f)	56,51 (2)	66,11 (1) <sup>a</sup>	40,24 (3)
23	79,55 (2)	53,59 (2f)	61,37 (3)	35,66 (3)
25	76,21 (3f)	50,23 (1f)	56,36 (2)	30,74 (2)
27	72,42 (3)	46,47 (2)	50,97 (2f)	25,33 (2)
29	68,35 (1)	42,22 (1f)	45,29 (5)	19,52 (2)
31	63,87 (5)	37,47 (8)	39,13 (2)	13,22 (3)
33	59,04 (3) <sup>a</sup>	32,19 (2)	32,66 (4f)	06,47 (2)
35	53,68 (2f)	26,28 (1)	25,78 (2)	17799,17 (1)
37	47,95 ( $\frac{1}{2}$ )	19,75 (4)	18,45 (6)	91,26 (1)
39	41,65 ( $\frac{1}{2}$ )	12,43 ( $\frac{1}{2}$ )	10,71 (2)	82,68 (2f)
41	34,70 (4)	04,29 (5f)	02,45 (3fd)	73,38 (1)
43	27,00 (6)	17795,26 (0)	17793,49 (2)	63,23 ( $\frac{1}{2}$ )
45	18,45 (6)	85,26 (0)	83,80 (1)	—
47	—	—	73,38 (1)	—

Tabelle 12  
Wellenzahlen der Linien der (7,25) Bande

K	$R_1$	$R_2$	$P_1$	$P_2$
5	—	18367,87 (3) <sup>a</sup>	—	18363,14 ( $\frac{1}{2}$ )
7	—	67,62 (2)	—	61,33 (0)
9	—	66,86 (3f)	—	59,00 (3f)
11	—	65,84 (2f)	—	56,19 (1)
13	18391,62 (0f)	64,42 (2)	18380,05 ( $\frac{1}{2}$ f)	53,13 ( $\frac{1}{2}$ )
15	89,52 (1)	62,58 (6)	76,43 (0)	49,69 (2)
17	—	60,48 (1f)	72,30 (1f)	45,85 (1)
19	84,15 (0)	58,00 (3f)	67,87 (3) <sup>a</sup>	41,67 (1)
21	80,89 ( $\frac{1}{2}$ )	55,04 (2)	62,97 (1)	37,13 (4)
23	77,22 (3f)	51,72 (4)	57,68 (1)	32,15 (4)
25	73,28 ( $\frac{1}{2}$ )	47,95 (4)	52,02 (3)	26,79 (3)
27	68,94 (1)	43,87 (4)	46,09 (1)	21,10 (4)
29	64,21 (2fd)	39,26 (2)	39,73 (3)	14,92 (3)
31	59,14 ( $\frac{1}{2}$ )	34,03 (2)	33,02 (5) <sup>a</sup>	08,24 (2f)
33	53,58 (1)	27,46 (2f)	25,91 (2)	01,01 (6)
35	47,36 (1)	20,60 (3)	18,32 (3f)	18292,49 (3)
37	40,56 (2)	—	10,13 (1)	83,56 (2fd)
39	33,02 (5) <sup>a</sup>	—	01,44 (1)	—
41	—	—	18292,04 ( $\frac{1}{2}$ )	—



Tabelle 13  
Wellenzahlen der Linien der (7,27) Bande

K	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
5	—	17118,40 (0)	—	17113,80 (5) <sup>2</sup>
7	—	18,19 (5)	—	11,87 (5) <sup>2</sup>
9	—	17,56 (2)	—	09,57 (10f) <sup>2</sup>
11	17144,75 (5)	16,65 (4)	17134,83 (2f)	06,94 (4f) <sup>2</sup>
13	43,48 (4)	15,38 (8)	31,94 (0)	04,13 (3)
15	41,48 (2)	13,80 (5) <sup>2</sup>	28,35 (2)	00,86 (3)
17	39,19 (1f)	11,87 (5) <sup>2</sup>	24,43 (0)	17097,24 (1)
19	36,56 (2)	09,57 (10f) <sup>2</sup>	20,27 ( $\frac{1}{2}$ )	93,29 (2)
21	33,61 (3)	06,94 (4f) <sup>2</sup>	15,65 (5)	88,97 (5)
23	30,18 (3f)	03,91 (3)	10,64 (1)	84,34 (3)
25	26,56 (4f)	00,51 (5)	05,34 (4f)	79,33 (2)
27	22,54 (2)	17096,74 (2)	17099,69 (1)	73,95 (4)
29	18,19 (5) <sup>2</sup>	92,50 (3)	93,70 (2)	68,16 (3)
31	13,49 (2)	87,67 (4)	87,40 (3)	61,92 (3)
33	08,37 (3f)	—	80,69 (2)	—
35	02,60 (1)	—	73,59 (3)	—
37	17096,15 ( $\frac{1}{2}$ )	—	65,86 (6)	—
39	88,97 (5) <sup>2</sup>	—	57,53 (1)	—

Tabelle 14  
Wellenzahlen der Linien der (8,27) Bande

K	R <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	K	R <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>
3	17509,28 (1)	17506,62 ( $\frac{1}{2}$ f)	17	00,25 (2f)	86,04 (3)
5	08,94 (3fd)	04,56 (8) <sup>2</sup>	19	17497,34 (2f)	81,68 (3)
7	08,25 (2f)	02,33 (1)	21	93,18 (1)	76,73 (2)
9	07,29 (3)	17499,65 (1f)	23	89,62 (0)	70,60 (2)
11	06,06 (1f)	96,71 (4)	25	85,08 (0)	65,05 (2)
13	04,56 (8) <sup>2</sup>	93,59 (2f)	27	—	58,54 (0)
15	02,64 (1)	90,03 (2)			

Abb. 2 ist ein Abzug der (1,14)-Bande. Die sechs Zweige, aus denen die Bande besteht, sind markiert.

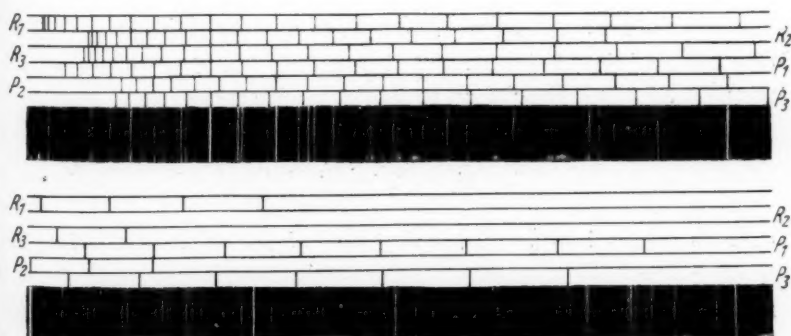


Abb. 2. Die (1,14)-Bande des S<sub>2</sub>-Spektrums mit den Zweigen, worin die Bande analysiert wurde, angedeutet

Die Rotationsniveaus der  $^3\Sigma$ -Zustände folgen der Formel

$$F_i = B_v K(K+1) + f_i(K, J-K) + D_v K^2(K+1)^2 + \dots \quad (1)$$

wo  $B_v$  und  $D_v$  die Rotationskonstanten und  $J$  die Drehimpuls-Quantenzahl mit den Werten  $J = (K+S), (K+S-1), \dots, (K-S)$  darstellen.  $S$  ist die Spinquantenzahl. Für ein Triplett, ist  $S = 1$ , und daher ist  $J = (K+1), K$  oder  $(K-1)$ . Wegen der drei Werte von  $J$  sollten wir drei nahe zusammenliegende Energiezustände für jeden Wert von  $K$  haben. Diese Energiezustände werden mit  $F_1, F_2$  und  $F_3$  bezeichnet, wo  $F_1$  mit  $J = K+1$ ,  $F_2$  mit  $J = K$  und  $F_3$  mit  $J = K-1$  übereinstimmen. Für feinere Einzelheiten siehe Mulliken<sup>9)</sup>.

Kramers<sup>9)</sup> zeigte, daß für  $^3\Sigma$ -Zustände  $f_i(K, J-K)$  aus zwei Teilen besteht, wovon einer der Wechselwirkung des Spins des Elektrons mit dem Impulsmoment zuzuschreiben ist und durch

$$\frac{1}{2}y[J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)] = \frac{1}{2}y[J(J+1) - K(K+1) - 2] \quad (2)$$

gegeben wird, und der andere Teil der Wechselwirkung des individuellen Elektronspins zuzuschreiben ist und durch  $w_i K(J-K)$  angedeutet wird.  $f_i(K, J-K)$  wird also:

$$f_i(K, J-K) = \frac{1}{2}y[J(J+1) - K(K+1) - 2] + w_i(K, J-K). \quad (3)$$

Kramers zeigte ferner, daß  $w_i(K, J-K)$  die folgenden Werte für die drei Zustände hat:

$$\text{für } J = K+1, w_1 = -\varepsilon[1 - 3/(2K+3)] \quad (4)$$

$$\text{für } J = K-1, w_3 = -\varepsilon[1 + 3/(2K-1)] \quad (5)$$

$$\text{und für } J = K, w_2 = +2\varepsilon. \quad (6)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (3), (4), (5) und (6) bekommt man:

$$\text{für } J = K+1, f_1 = -\varepsilon[1 - 3/(2K+3)] + yK \quad (7)$$

$$\text{für } J = K-1, f_3 = -\varepsilon[1 - 3/(2K-1)] - y(K+1) \quad (8)$$

$$\text{und für } J = K, f_2 = 2\varepsilon - y \quad (9)$$

Jetzt bilden wir

$$\Delta_2 F'_i(K) = R_i(K) - P_i(K) = F'_i(K+1) - F'_i(K-1) \quad (10)$$

Wenn man die  $f_i$  in (1) einsetzt, und die Ausdrücke in  $\varepsilon/K$  für größere Werte von  $K$  vernachlässigt, weil  $\varepsilon$  gewöhnlich klein ist, erhält man

$$\text{für } J = K+1,$$

$$\Delta_2 F'_1(K) = 2(B'_v + 2D'_v + y) + 4(B'_v + 3D'_v)K + 12D'_v K^2 + 8D'_v K^3 \quad (11)$$

$$\text{für } J = K-1,$$

$$\Delta_2 F'_3(K) = 2(B'_v + 2D'_v - y) + 4(B'_v + 3D'_v)K + 12D'_v K^2 + 8D'_v K^3 \quad (12)$$

und für  $J = K$ ,

$$\Delta_2 F'_2(K) = 2(B'_v + 2D'_v) + 4(B'_v + 3D'_v)K + 12D'_v K^2 + 8D'_v K^3 \quad (13)$$

<sup>9)</sup> R. S. Mulliken, Rev. mod. Physics, **2**, 60 (1930).

<sup>9)</sup> H. A. Kramers, Z. Physik **53**, 422 (1929).

Tabelle 15a  
Die  $\Delta_2 F'_1(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v' = 1, 2, 3$  und 4

K	$\Delta_2 F'_1(K) = F'_1(K+1) - F'_1(K-1) = R_1(K) - P_1(K)$ $v' = 1$		$v' = 2$		$v' = 3$		$v' = 4$	
	(1,14)	Olsson	(2,17)	Olsson	(3,17)	(3,19)	Olsson	(4,19) (4,22)
1	2,20	—	—	—	—	—	—	—
3	3,77	—	—	—	3,78	—	—	—
5	5,44	—	—	—	5,38	5,43	—	—
7	7,09	—	—	—	7,10	7,12	—	—
9	8,81	—	—	—	8,74	8,75	—	8,54
11	10,44	—	—	—	10,40	10,42	10,09	10,14
13	12,10	—	—	—	12,05	12,05	—	11,80
15	13,86	—	—	—	13,66	13,69	13,76	13,58
17	15,59	15,58	—	—	15,36	15,42	15,24	15,16
19	17,32	17,30	—	—	17,10	17,08	17,02	16,92
21	18,99	18,98	—	—	18,75	18,72	18,72	18,62
23	20,72	20,69	—	—	20,39	20,42	20,44	20,28
25	22,37	22,38	—	22,04	22,09	22,10	22,12	22,00
27	24,12	24,15	—	23,83	23,79	23,78	23,75	23,68
29	25,82	25,74	—	25,60	25,49	25,53	25,44	25,38
31	27,52	27,36	27,90	27,31	27,14	27,18	27,15	27,03
33	29,18	29,15	29,17	29,21	28,89	28,87	28,88	28,75
35	30,86	30,67	30,95	30,89	30,53	30,55	30,61	30,46
37	32,45	32,53	32,73	32,75	32,21	32,20	32,18	32,06
39	34,11	34,16	34,51	34,45	33,90	33,91	33,87	33,74
41	35,76	35,72	36,23	36,27	35,55	35,57	35,67	35,41
43	37,30	37,30	38,01	37,99	37,21	37,23	—	37,00
45	38,84	38,86	39,73	39,75	38,86	38,83	—	38,43
47	40,36	40,40	41,44	41,41	40,49	40,49	—	40,04
49	41,85	—	43,13	43,14	42,03	42,09	—	41,59
51	43,29	—	44,87	44,84	43,53	43,58	—	43,05
53	44,83	—	46,55	—	45,03	45,03	—	—
55	—	—	48,22	—	46,44	46,47	45,96	—
57	—	—	49,89	—	47,78	47,77	—	—
59	—	—	51,49	—	49,05	49,03	—	—
61	—	—	53,04	—	—	—	—	—
63	—	—	54,53	—	—	—	—	—
65	—	—	55,97	—	—	—	—	—
67	—	—	57,58	—	—	—	—	—

Tabelle 15b  
Die  $\Delta_2 F'_1(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v' = 5, 6$  und 7

K	$\Delta_2 F'_1(K) = F'_1(K+1) - F'_1(K-1) = R_1(K) - P_1(K)$ $v' = 5$		$v' = 6$		$v' = 7$	
	(5,22)	(5,23)	(6,23)	(6,25)	(7,25)	(7,27)
5	5,33	5,25	—	—	—	—
7	6,80	6,79	—	6,99	—	—
9	—	8,39	8,25	8,52	—	—
11	10,12	10,09	9,89	10,03	—	9,92
13	11,75	11,76	11,50	11,58	11,57	11,54
15	13,41	13,38	13,22	13,20	13,09	13,13
17	14,98	15,02	14,91	14,81	—	14,76
19	16,64	16,66	16,59	16,45	16,28	16,29
21	18,32	18,31	18,15	18,18	17,92	17,96
23	19,94	19,95	19,77	19,85	19,54	19,54
25	21,61	21,65	21,55	21,45	21,26	21,22
27	23,19	23,22	23,10	23,05	22,85	22,85

Tabelle 15 b  
(Fortsetzung)

$\Delta_2 F'_1(K) = F'_1(K+1) - F'_1(K-1) = R_1(K) - P_1(K)$						
K	$v' = 5$		$v' = 6$		$v' = 7$	
	(5,22)	(5,23)	(6,23)	(6,25)	(7,25)	(7,27)
29	24,85	24,81	24,74	24,74	24,48	24,49
31	26,47	26,49	26,36	26,38	26,12	26,09
33	28,02	28,09	27,93	27,90	27,67	27,68
35	29,68	29,70	29,46	29,50	29,04	29,01
37	31,30	31,29	30,94	30,94	30,43	30,29
39	32,79	32,77	32,24	32,25	31,58	31,44
41	34,21	34,24	33,61	33,51	—	—
43	35,66	35,71	34,57	—	—	—
45	37,06	37,15	35,59	—	—	—
47	38,37	38,34	36,80	—	—	—
49	39,52	39,52	—	—	—	—
51	40,69	40,71	—	—	—	—
53	—	41,75	—	—	—	—
55	—	42,84	—	—	—	—

Tabelle 16a  
Die  $\Delta_2 F'_2(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v' = 1, 2, 3$  und 4

$\Delta_2 F'_2(K) = F'_2(K+1) - F'_2(K-1) = R_2(K) - P_2(K)$									
$K$	$v' = 1$		$v' = 2$		$v' = 3$		$v' = 4$		
	(1,14)	Olsson	(2,17)	Olsson	(3,17)	(3,19)	Olsson	(4,19)	(4,22)
5	4,87	—	—	—	—	—	—	—	—
7	6,60	—	—	—	—	—	—	—	—
9	8,43	—	—	—	8,13	8,16	—	8,12	8,30
11	10,17	—	—	—	9,81	9,77	—	9,88	9,91
13	11,91	—	—	—	11,54	11,52	—	11,58	11,63
15	13,67	—	—	—	13,21	13,25	13,25	13,33	13,34
17	15,46	15,44	—	—	14,94	14,93	14,97	15,09	15,10
19	17,27	17,22	—	—	16,63	16,66	16,77	16,83	16,76
21	18,98	18,96	—	—	18,33	18,37	18,38	18,51	18,56
23	20,79	20,76	20,33	20,29	20,09	20,11	20,05	20,20	20,24
25	22,47	22,47	22,15	22,15	21,81	21,81	21,80	21,91	21,89
27	24,27	24,30	23,94	23,93	23,59	23,58	23,54	23,59	23,57
29	26,03	26,01	25,69	25,69	25,30	25,34	25,34	25,33	25,33
31	27,80	27,81	27,47	27,36	27,07	27,09	27,08	26,91	26,92
33	29,52	29,53	29,22	29,28	28,78	28,77	28,84	28,49	28,49
35	31,26	31,22	30,92	30,89	30,47	30,51	30,54	30,22	—
37	32,94	32,94	32,65	32,68	32,23	32,26	32,29	—	—
39	34,51	34,51	34,30	34,31	34,01	34,02	33,97	—	—
41	—	35,55	36,02	36,05	35,76	35,79	35,75	—	—
43	—	37,43	37,68	37,76	37,55	37,54	—	—	—
45	—	—	39,36	39,37	39,16	39,25	—	—	—
47	—	—	41,03	40,99	40,87	40,92	—	—	—
49	—	—	42,61	42,59	42,50	42,58	—	—	—
51	—	—	44,18	44,14	44,16	44,02	—	—	—
53	—	—	45,69	45,50	—	—	—	—	—
55	—	—	47,21	—	—	—	—	—	—
57	—	—	48,58	—	—	—	—	—	—
59	—	—	—	—	—	—	—	—	—
61	—	—	—	—	—	—	—	—	—
63	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 16b. Die  $\Delta_2 F'_2(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v' = 5, 6, 7$  und 8

K	$\Delta_2 F'_2(K) = F'_2(K+1) - F'_2(K-1) = R_2(K) - P_2(K)$ $v' = 5$		$v' = 6$		$v' = 7$		$v' = 8$
	(5,22)	(5,23)	(6,23)	(6,25)	(7,25)	(7,27)	(8,27)
3	—	—	—	—	3,20	3,02	2,66
5	—	—	4,63	—	4,73	4,60	4,38
7	—	—	6,23	6,25	6,29	6,32	5,92
9	7,95	7,96	7,97	7,92	7,86	7,99	7,64
11	9,58	9,62	9,66	9,67	9,65	9,71	9,35
13	11,29	11,28	11,34	11,30	11,29	11,25	10,97
15	13,03	12,99	12,99	12,96	12,89	12,94	12,61
17	14,70	14,72	14,67	14,61	14,63	14,63	14,21
19	16,39	16,43	16,25	16,27	16,33	16,28	15,66
21	18,07	18,11	17,90	17,93	17,91	17,97	16,45
23	19,80	19,76	19,54	19,49	19,57	19,57	19,02
25	21,47	21,49	21,08	21,14	21,16	21,18	20,03
27	23,19	23,22	22,68	22,70	22,77	22,79	—
29	24,93	24,93	24,19	24,25	24,34	24,34	—
31	26,65	26,68	25,67	25,72	25,79	25,75	—
33	28,32	28,34	27,08	27,11	—	—	—
35	30,07	30,03	28,44	28,49	—	—	—
37	31,72	31,71	29,74	29,75	—	—	—
39	33,41	33,39	30,94	30,91	—	—	—
41	34,89	34,91	32,04	—	—	—	—
43	35,83	35,84	33,04	—	—	—	—
45	—	—	34,06	—	—	—	—
47	—	—	35,18	—	—	—	—
49	—	—	36,29	—	—	—	—
51	—	—	37,10	—	—	—	—

Tabelle 17a. Die  $\Delta_2 F'_2(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v' = 1, 2, 3$  und 4

K	$\Delta_2 F'_2(K) = F'_2(K+1) - F'_2(K-1) = R_2(K) - P_2(K)$ $v' = 1$		$v' = 2$		$v' = 3$		$v' = 4$	
	(1,14)	Olsson	(2,17)	Olsson	(3,17)	(3,19)	Olsson	(4,19) (4,22)
5	4,53	—	—	—	4,08	—	—	—
7	6,14	—	—	—	5,82	—	—	—
9	7,81	—	—	—	7,70	—	—	—
11	9,59	—	—	—	9,38	—	—	—
13	11,40	—	—	—	11,15	11,11	11,26	11,30
15	13,15	—	—	—	12,83	12,88	12,84	12,98
17	14,92	—	15,10	—	14,58	14,61	14,60	14,72
19	16,72	16,51	16,89	—	16,38	16,36	16,37	16,46
21	18,41	18,41	18,60	—	18,14	18,08	18,11	18,26
23	20,06	20,10	20,39	20,33	19,80	19,82	20,14	19,93
25	21,86	21,81	22,12	22,16	21,58	21,60	21,57	21,47
27	23,45	23,39	23,86	23,87	23,31	23,37	23,41	23,25
29	25,07	25,13	25,64	25,55	25,07	25,04	25,12	24,92
31	26,66	26,73	27,29	27,31	26,72	26,77	26,66	26,70
33	28,21	28,21	29,02	28,98	28,41	28,45	28,42	28,24
35	29,70	29,77	30,74	30,72	30,08	30,13	30,04	—
37	31,25	31,28	32,40	32,38	31,75	31,72	31,74	—
39	32,78	32,75	34,06	34,05	33,30	33,31	33,58	—
41	34,32	34,28	35,72	35,74	34,82	34,90	34,85	—
43	—	—	37,29	37,30	36,25	36,31	—	—
45	—	—	38,85	38,90	37,68	37,68	—	—
47	—	—	40,39	40,35	39,25	39,07	—	—
49	—	—	41,83	41,81	—	—	—	—
51	—	—	43,22	43,21	—	—	—	—
53	—	—	44,72	44,50	—	—	—	—

Tabelle 17b  
Die  $\Delta_2 F'_3(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v' = 5$

$$\Delta_2 F'_3(K) = F'_3(K+1) - F'_3(K-1) = R_3(K) - P_3(K)$$

K	$v' = 5$		K	$v' = 5$		K	$v' = 5$	
	(5,22)	(5,22)		(5,22)	(5,22)		(5,22)	(5,22)
7	5,78	—	21	17,78	17,77	35	29,00	29,01
9	7,46	—	23	19,44	19,46	37	30,43	30,41
11	9,12	9,13	25	21,16	21,09	39	31,77	31,76
13	10,86	10,89	27	22,77	22,85	41	33,04	33,10
15	12,61	12,63	29	24,39	24,41	43	—	34,42
17	14,29	14,32	31	25,97	25,99	45	35,65	35,69
19	16,09	16,05	33	27,54	27,49	47	37,10	37,09

Tabelle 18  
Die  $\Delta_2 F'_4(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v'' = 17$

$$\Delta_2 F'_4(K) = F'_4(K+1) - F'_4(K-1) = R_4(K-1) - P_4(K+1)$$

K	$\Delta_2 F'_4(K)$		K	$\Delta_2 F'_4(K)$		K	$\Delta_2 F'_4(K)$	
	(2,17)	(3,17)		(2,17)	(3,17)		(2,17)	(3,17)
4	—	5,58	—	—	—	—	—	4,08
6	—	7,73	—	—	—	—	—	6,18
8	—	9,77	—	—	9,15	—	—	8,30
10	—	11,89	—	—	11,25	—	—	10,67
12	—	13,89	—	—	13,41	—	—	12,93
14	—	16,00	—	—	15,55	—	—	14,90
16	—	17,97	17,73	—	17,68	—	—	17,14
18	—	20,18	19,83	—	19,76	19,37	—	19,35
20	—	22,28	21,82	—	21,85	21,49	—	21,55
22	—	24,36	24,11	—	24,02	23,66	—	23,69
24	—	26,43	26,16	—	26,18	25,92	—	25,80
26	—	28,54	28,34	—	28,32	28,02	—	27,96
28	30,63	30,67	30,44	—	30,41	30,17	—	30,18
30	32,78	32,80	32,56	—	32,56	32,31	—	32,33
32	34,89	34,89	34,70	—	34,71	34,48	—	34,44
34	37,01	37,03	36,76	—	36,75	36,65	—	36,62
36	39,12	39,10	39,00	—	38,90	38,81	—	38,75
38	41,21	41,22	41,05	—	41,08	40,94	—	40,91
40	43,36	43,31	43,20	—	43,20	43,10	—	43,09
42	45,47	45,43	45,30	—	45,40	45,18	—	45,12
44	47,58	47,56	47,46	—	47,41	47,33	—	47,22
46	49,71	49,70	49,55	—	49,52	49,45	—	49,48
48	51,78	51,78	51,73	—	51,66	—	—	51,79
50	53,85	53,87	53,84	—	53,76	—	—	54,01
52	56,06	55,97	55,91	—	56,03	—	—	56,17
54	58,10	58,10	58,01	—	58,13	—	—	—
56	60,21	60,19	60,17	—	—	—	—	—
58	62,30	62,30	62,19	—	—	—	—	—
60	64,42	64,43	64,30	—	—	—	—	—
62	66,54	66,52	—	—	—	—	—	—
64	68,42	—	—	—	—	—	—	—
66	70,66	—	—	—	—	—	—	—



Tabelle 19. Die  $\Delta_2 F''_i(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v'' = 19$ 

$\Delta_2 F''_i(K) = F''_i(K+1) - F''_i(K-1) = R_i(K-1) - P_i(K+1)$						
K	$\Delta_2 F''_1(K)$ (3,19)	$\Delta_2 F''_1(K)$ (4,19)	$\Delta_2 F''_2(K)$ (3,19)	$\Delta_2 F''_2(K)$ (4,19)	$\Delta_2 F''_3(K)$ (3,19)	$\Delta_2 F''_3(K)$ (4,19)
6	7,84	—	—	—	—	—
8	9,66	—	8,79	9,14	—	—
10	11,71	11,75	11,08	11,14	—	—
12	13,78	—	13,20	13,10	12,58	12,63
14	15,77	15,71	15,31	15,28	14,77	14,85
16	17,89	17,86	17,45	17,41	16,96	17,04
18	19,96	19,95	19,54	19,56	19,07	19,08
20	21,99	21,94	21,65	21,61	21,27	21,29
22	24,06	24,05	23,75	23,80	23,38	23,44
24	26,16	26,14	25,86	25,81	25,49	25,49
26	28,22	28,20	27,91	27,94	27,67	27,66
28	30,36	30,36	30,09	30,04	29,79	29,77
30	32,41	32,37	32,18	32,18	31,98	31,98
32	34,48	34,48	34,33	34,30	34,06	34,11
34	36,57	36,57	36,35	36,40	36,19	36,11
36	38,66	38,65	38,43	38,43	38,30	—
38	40,72	40,71	40,59	40,57	40,41	—
40	42,82	42,79	42,70	42,66	42,56	—
42	44,91	44,83	44,82	44,83	44,67	—
44	47,00	46,95	46,91	—	46,71	—
46	49,06	49,07	49,00	—	48,87	—
48	51,21	51,09	51,09	—	50,96	—
50	53,27	53,34	53,15	—	—	—
52	55,39	—	55,23	—	—	—
54	57,35	57,25	—	—	—	—
56	59,50	—	—	—	—	—
58	61,51	—	—	—	—	—

Tabelle 20. Die  $\Delta_2 F''_i(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v'' = 22$ 

$\Delta_2 F''_i(K) = F''_i(K+1) - F''_i(K-1) = R_i(K-1) - P_i(K+1)$						
K	$\Delta_2 F''_1(K)$ (4,22)	$\Delta_2 F''_1(K)$ (5,22)	$\Delta_2 F''_2(K)$ (4,22)	$\Delta_2 F''_2(K)$ (5,22)	$\Delta_2 F''_3(K)$ (4,22)	$\Delta_2 F''_3(K)$ (5,22)
6	—	7,53	—	6,96	—	—
8	9,55	—	8,95	—	—	—
10	11,50	11,51	10,88	10,89	—	—
12	13,40	13,49	12,88	12,98	12,28	12,32
14	15,50	15,57	15,03	15,02	14,52	14,47
16	17,53	17,53	17,13	17,15	16,60	16,56
18	19,54	19,56	19,12	19,19	18,74	18,75
20	21,68	21,62	21,28	21,25	20,89	20,86
22	23,61	23,66	23,33	23,31	22,89	22,94
24	25,68	25,68	25,39	25,38	25,12	25,06
26	27,75	27,70	27,43	27,42	27,21	27,17
28	29,79	29,77	29,45	29,49	29,31	29,21
30	31,78	31,79	31,52	31,63	31,20	31,30
32	33,79	33,80	33,66	33,61	—	33,41
34	35,94	35,87	35,71	35,74	—	35,47
36	37,88	37,90	—	37,74	—	37,60
38	39,97	39,96	—	39,86	—	39,63
40	42,10	42,07	—	41,91	—	41,77
42	43,95	43,97	—	43,93	—	—
44	—	46,08	—	46,02	—	45,92
46	—	48,18	—	—	—	47,97
48	—	50,26	—	—	—	49,99
50	—	52,21	—	—	—	—
52	—	54,30	—	—	—	—

Tabelle 21  
Die  $\Delta_2 F_i''(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v'' = 23$

K	$\Delta_2 F_i''(K)$		$\Delta_2 F_i''(K)$		$\Delta_2 F_i''(K)$
	(5,23)	(6,23)	(5,23)	(6,23)	(5,23)
6	7,36	—	—	6,74	—
8	9,31	9,44	—	8,71	—
10	11,38	11,44	10,84	10,83	10,17
12	13,44	13,36	12,89	12,97	12,28
14	15,45	15,52	14,92	14,90	14,33
16	17,45	17,45	17,01	17,03	16,51
18	19,46	19,53	19,08	10,95	18,59
20	21,51	21,49	21,14	21,13	20,68
22	23,52	23,46	23,20	23,16	22,82
24	25,57	25,59	25,20	25,20	24,85
26	27,58	27,54	27,27	27,24	27,03
28	29,55	29,49	29,34	29,35	29,05
30	31,62	31,63	31,41	31,37	31,06
32	33,65	33,64	33,46	33,38	33,15
34	35,68	35,71	35,48	35,45	35,28
36	37,74	37,72	37,40	37,48	37,32
38	39,74	39,75	39,56	39,62	39,40
40	41,76	41,78	41,63	41,62	41,48
42	43,77	43,80	43,69	43,62	43,66
44	45,83	45,83	45,74	45,67	45,63
46	47,95	47,93	—	47,69	47,59
48	49,91	49,96	—	49,89	—
50	51,86	—	—	51,78	—
52	53,97	—	—	—	—

Tabelle 22  
Die  $\Delta_2 F_i''(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v'' = 25$

K	$\Delta_2 F_i''(K)$		$\Delta_2 F_i''(K)$	
	(6,25)	(7,25)	(6,25)	(7,25)
4	—	—	4,54	4,48
6	—	—	6,57	6,54
8	—	—	8,63	8,62
10	—	—	10,66	10,67
12	—	—	12,73	12,71
14	15,25	15,19	14,70	14,73
16	17,23	17,22	16,81	16,73
18	19,18	—	18,80	18,81
20	21,19	21,18	20,85	20,87
22	23,19	23,21	22,85	22,89
24	25,24	25,20	24,90	24,93
26	27,13	27,19	26,95	26,85
28	29,22	29,21	29,00	28,95
30	31,21	31,19	31,00	31,02
32	33,26	33,23	33,02	33,02
34	35,23	35,26	35,02	34,97
36	37,24	37,23	37,07	37,04
38	39,20	39,12	39,05	—
40	41,21	40,98	41,06	—
42	—	43,20	—	—

Tabelle 23  
Die  $\Delta_2 F_i''(K)$ -Werte der Schwingungs-Niveaus mit  $v'' = 27$

K	$\Delta_2 F_1'(K)$	$\Delta_2 F_2'(K)$	
	(7,27)	(7,27)	(8,27)
2	—	2,54	—
4	—	4,60	4,72
6	—	6,53	6,61
8	—	8,62	8,60
10	—	10,62	10,58
12	12,81	12,52	12,47
14	15,13	14,52	14,53
16	17,05	16,56	16,60
18	18,92	18,58	18,57
20	20,91	20,60	20,61
22	22,97	22,60	22,58
24	24,84	24,58	24,57
26	26,87	26,56	26,54
28	28,84	28,58	—
30	30,79	30,58	—
32	32,80	—	—
34	34,78	—	—
36	36,74	—	—
38	38,62	—	—

Für den tieferen Elektronenzustand hat

$$\Delta_2 F_i''(K) = R_i(K+1) - P_i(K-1) = F_i''(K+1) - F_i''(K-1) \quad (14)$$

dieselbe Form wie (11), (12) und (13). Nur muß (') durch (") ersetzt werden.

In den Tabellen 15a und 15b werden die  $\Delta_2 F_1'(K)$ -Werte für  $v' = 1, 2, 3$  und 4 bzw.  $v' = 5, 6, 7$  und 8 angegeben. In den Tabellen 16a, 16b und in 17a und 17b werden die entsprechenden  $\Delta_1 F_2'(K)$  und  $\Delta_2 F_2'(K)$ -Werte angegeben. Für  $v' = 1, 2$  und 3 sind die  $\Delta_2 F_i'(K)$ -Werte mit den Mittelwerten, die aus Olssons Analyse der (1,3), (1,4), (2,2), (2,3), (2,4), (3,2) und (3,3)-Banden berechnet wurden, verglichen. In den Tabellen 18, 19, 20, 21, 22 und 23 werden die  $\Delta_2 F_i''(K)$ -Werte für die Vibrationsniveaus  $v'' = 19, 22, 23, 25$  und 27 verglichen. Die Vergleiche der  $\Delta_2 F_i'(K)$  und  $\Delta_2 F_i''(K)$ -Werte fallen gut aus und dienen als Prüfung der ganzen Analyse. Gleichzeitig wurden die Rotationsanalyse von Olsson und die Vibrationsanalyse von Fowler und Vaidya hierdurch bestätigt.

Die Festlegung der  $R_1$ - und  $P_1$ -Zweige als  $R_1, R_2$  und  $R_3$  (bzw.  $P_1, P_2$  und  $P_3$ ) wurde graphisch mit Gleichungen (7), (8) und (9) wie bei Olsson ausgeführt. Da die Resultate mit denen von Olsson übereinstimmen, wird auf eine Beschreibung der Methode verzichtet.

#### IV. Die Bestimmung der K-Werte und die Molekularkonstanten

Aus den Gleichungen (1), (9) und (10) folgt

$$\begin{aligned} \Delta_2 F_2'(K) &= F_2'(K+1) - F_2'(K-1) \\ &= B_v'(K+1)(K+2) + D_v'(K+1)^2(K+2)^2 \\ &\quad - B_v'(K-1)K - D_v'(K-1)^2K^2 \\ &= 4B_v'(K+\frac{1}{2}) + 8D_v'(K+\frac{1}{2})^3. \end{aligned} \quad (15)$$

Gleichung (9) wurde hier gewählt, weil  $f_2$  darin unabhängig von  $K$  ist und deshalb in  $\Delta_2 F'_2(K)$  verschwindet. Weil  $D'_v$  gewöhnlich sehr klein im Vergleich zu  $B'_v$  ist, kann das Glied mit  $D'_v$  für kleinere Werte von  $K$  außer Rechnung gelassen werden. Eine ähnliche Gleichung gilt auch für  $\Delta_2 F''_2(K)$  gut.

Die  $\Delta_2 F'_2(K)$ -Werte der Tabellen 15, 16 und 17 und die  $\Delta_2 F''_2(K)$ -Werte der Tabellen 18, 19, 20, 21 und 22 können jetzt graphisch gegen  $K$  aufgetragen werden. Aus der Neigung dieser Kurven kann  $B'_v$  für die Vibrationsniveaus mit  $v' = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  und 8 und  $B''_v$  für die Vibrationsniveaus mit  $v'' = 17, 19, 22, 23, 25$  und 27 berechnet werden. Aus den Tabellen 2 und 3 können auch die  $\Delta_2 F'_2(K)$ -Werte für die Vibrationsniveaus mit  $v'' = 14$  entnommen werden, und von diesen Werten können die  $B''_v$ -Werte wie oben bestimmt werden. Wie weiter unten erwähnt wird, fehlt jede zweite Linie der Zweige, und deshalb muß die graphisch bestimmte Neigung nach Gleichung 15 durch 8 dividiert werden, um den richtigen Wert von  $B_v$  zu erhalten. Diese Werte von  $B'_v$  und  $B''_v$  werden in Tabelle 24 zusammen mit  $B'_s$ ,  $B'_7$  und  $B'_0$ -Werten, die einer unveröffentlichten Arbeit von Wilson<sup>10)</sup>

Tabelle 24  
Die Molekül-Konstanten

$v''$	$B''_v$	$B'_s, r'_s, \alpha'_s$ und $D'_s$
27	0,2503 $\pm$ ,0001 (Naudé)	—
25	0,2539 $\pm$ ,0001 „	—
24	0,2556 $\pm$ ,0001 „	—
23	0,2568 $\pm$ ,0001 „	—
22	0,2589 $\pm$ ,0001 „	—
19	0,2633 $\pm$ ,0001 „	—
18	0,2651 $\pm$ ,0001 „	—
17	0,2666 $\pm$ ,0002 „	$B'_0$ (extrapoliert) = 0,2947 $\text{cm}^{-1}$
16	0,2681 $\pm$ ,0001 „	—
15	0,2700 $\pm$ ,0001 „	$B'_s = 0,2956 \text{ cm}^{-1}$
14	0,2716 $\pm$ ,0001 „	—
8	0,2819 $\pm$ ,0002 (Wilson)	$r'_s = 1,893 \times 10^{-8} \text{ cm}$
7	0,2834 $\pm$ ,0002 „	—
4	0,2883 $\pm$ ,0002 (Olsson)	$\alpha'_s = 0,0016 \text{ cm}^{-1}$
3	0,2896 $\pm$ ,0002 „	—
2	0,2915 $\pm$ ,0001 „	$D'_s = -19,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
$v'$	$B'_v$	$B'_s, r'_s, \alpha'_s$ und $D'_s$
7	0,2085 $\pm$ ,0002 (Naudé)	—
6	0,2102 $\pm$ ,0001 „	—
5	0,2102 $\pm$ ,0001 „	—
4	0,2150 $\pm$ ,0001 „	$B'_s = 0,2219 \text{ cm}^{-1}$
3	0,2129 $\pm$ ,0001 „	—
3	0,2136 (Olsson nachgerechnet)	$r'_s = 2,184 \times 10^{-8} \text{ cm}$
2	0,2175 $\pm$ ,0001 (Naudé)	—
2	0,2177 (Olsson nachgerechnet)	$\alpha'_s = 0,0018 \text{ cm}^{-1}$
1	0,2205 $\pm$ ,0001 (Naudé)	—
1	0,2200 (Olsson nachgerechnet)	$D'_s = -23,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$
0	0,221 $\pm$ ,001 (Wilson)	—

<sup>10)</sup> F. J. Wilson, M. A. Arbeit, Universität von Saskatchewan, Saskatoon, Kanada (1941).

entnommen sind, angegeben. Ein Auszug aus dieser Arbeit wurde mir seinerzeit freundlichst durch Herrn Prof. G. Herzberg von der physikalischen Abteilung der Universität Saskatchewan, Saskatoon, Kanada zugeschickt. Die  $B_2''$ -,  $B_2'$ - und  $B_2''$ -Werte, die in Tabelle 24 angegeben werden, sind aus der Arbeit von Olsson entnommen. Die  $B_1'$ -,  $B_2'$ - und  $B_2''$ -Werte, die Olsson angibt, sind 0,2173, 0,2174 und 0,2146 cm<sup>-1</sup>. Es stellte sich heraus, daß der  $B_1'$ -Wert von Olsson ganz verschieden von dem hier berechneten war. Deshalb wurden Olssons  $\Delta_2 F_2(K)$ -Werte für  $v'=1, 2$  und 3 graphisch aufgetragen, und die hieraus berechneten Werte von  $B_1'$ ,  $B_2'$  und  $B_2''$  sind in Tabelle 24 angegeben.

$B_e$ ,  $\alpha_e$  und  $r_e$  können aus den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\alpha_e = (B_0 - B_v)/v$$

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2} \alpha_e$$

$$r_e^2 = \frac{27,994 \cdot 10^{-40}}{\mu B_e} \quad \text{wo} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{32,06} + \frac{1}{32,06}$$

32,06 wurde als Atomgewicht des häufigsten Schwefelisotops angenommen.

$D_e$  wurde aus der Gleichung

$$D_e = -4 \frac{B_e^3}{\omega_e^2} \text{ berechnet.}$$

Nach Wilson ist  $\omega_e'' = 725,68 \pm 0,01$  cm<sup>-1</sup>. Es ist unmöglich,  $\omega_e'$  wegen der Störungen im höheren Niveau genau zu bestimmen. Folgend der Analyse von Fowler und Vaidya kann man  $\omega_e'$  als ungefähr 435 cm<sup>-1</sup> annehmen.

Die genauen Werte der Rotationsquantenzahlen  $K$  konnten auch von den oben genannten Kurven durch Extrapolation der Kurven von Gleichung (15) bis  $\Delta_2 F_2(K) = 0$  bestimmt werden. Wenn die  $K$ -Werte richtig zugeordnet sind, findet man, daß die geradlinige Kurve die  $K$ -Achse bei  $K = -\frac{1}{2}$  schneidet. Es stellte sich jetzt heraus, daß die Rotationsniveaus mit geraden  $K$ -Werten im unteren Zustand fehlen, während die ungeraden  $K$ -Werte im oberen Zustand fehlen. Weil jedes zweite Niveau fehlt, kann man den Schluß ziehen, daß das S<sub>2</sub>-Atom keinen Kernspin besitzt.

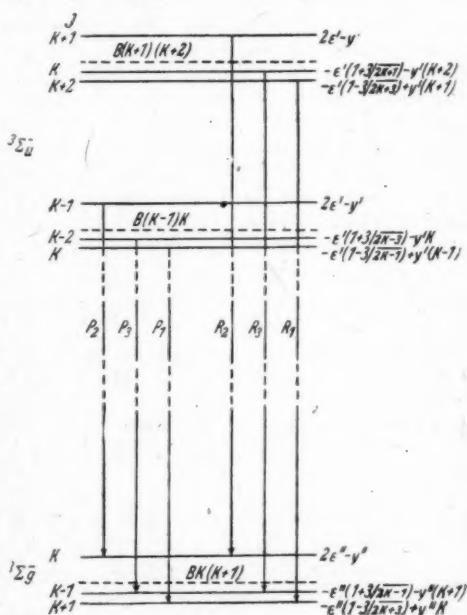


Abb. 3. Das Termschema der S<sub>2</sub>-Banden

Ähnliche Resultate wurden für die Schumann-Runge-Banden durch Ossenbrüggen sowie Lochte-Holtgreven und Dieke erhalten. Mulliken<sup>11)</sup> zeigte, daß der untere Zustand des  $O_2$  in aller Wahrscheinlichkeit ein  $^3\Sigma_g^-$ -Zustand war. Daraus kann man schließen, daß die analogen  $S_2$ -Banden einem  $^3\Sigma_u^- \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ -Übergang zuzuschreiben sind. Abb. 3 gibt eine schematische Darstellung des Rotationsniveaus des  $S_2$ .

### V. Diskussion der Ergebnisse

Aus den Tabellen 15a, 16a und 17a ersieht man, daß die Bandenzweige in Emission zu tieferen und höheren Quantenzahlen verfolgt werden konnten als dies in der Absorptionsanalyse von Olsson möglich war. Ferner stimmen die  $A_2F_1(K)$ -Werte hier besser überein als die Werte, die aus der Arbeit von Olsson entnommen sind, was ohne Zweifel daher kommt, daß die Linien genauer in Emission als in Absorption ausmeßbar sind.

Bemerkenswert ist, daß die Zweige der (2,17)-Bande nicht bis zu den kleineren  $K$ -Werten verfolgt werden konnten, obwohl die Kombinationen für das  $v'' = 17$ -Niveau genau aus der Analyse der (3,17)-Bande bekannt waren. Wahrscheinlich muß dieser Umstand Störungen zugeschrieben werden. In den (4,19) und (4,22)-Banden sind die  $R_2$ - und  $P_2$ -Zweige schwach und in den (6,23), (6,25), (7,25) und (7,27)-Banden konnten diese Zweige gar nicht aufgefunden werden, während in der (8,27)-Bande nur die  $R_2$ - und  $P_2$ -Zweige gefunden wurden. Es ist möglich, daß diese Unregelmäßigkeiten Störungen zuzuschreiben sind und mit der Prädissoziation des  $S_2$ -Moleküls zusammenhängen. Diese Prädissoziation kommt nach Herzberg im  $v' = 10$ -Niveau vor. Anfänglich war es dann auch Zweck dieser Arbeit, zu versuchen, diese Störungen aufzuklären und Aufnahmen der (8,29)- und (9,29)-Banden wurden auch gemacht, ausgemessen und untersucht, bisher aber nur mit dem Erfolg, daß einige Linien der  $R_2$ - und  $P_2$ -Serien in der (8,29)-Bande aufgefunden wurden.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Merensky-Institut für Physik an der Universität zu Stellenbosch (Südafrika) ausgeführt.

<sup>11)</sup> R. S. Mulliken, *Physic. Rev.* **36**, 699 (1930).

Pretoria (Südafrika), Nasionale Fisiese Laboratorium, Wetenskaplike en Nywerheids-Navorsingsraad.

(Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1948.)



# Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd

Von E. Mollwo und F. Stöckmann

(Mit 6 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Diese Arbeit ist die erste von dreien, in denen mit der systematischen Untersuchung eines rein elektronischen Halbleiters begonnen wird. Diese weisen gewisse Vorteile bei der quantitativen Behandlung der Erscheinungen gegenüber den Alkalihalogeniden auf, die bis jetzt bevorzugt im hiesigen Institut untersucht wurden. — In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Zusammenhänge zwischen lichtelektrischer Leitung, Dunkelleitung und optischer Absorption an zusammen-  
gesinterten ZnO-Schichten.

## 1. Fragestellung

Die elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer fester Stoffe, die teilweise oder ganz überwiegend elektronisch leiten, ist in erstaunlichem Maße abhängig vom Reinheitsgrad und dem chemischen Aufbau des untersuchten Stoffes. Da die gemessenen Leitfähigkeiten oft durch Zusätze zum Grundmaterial in der Konzentration  $1:10^6$  und darunter entstehen, ist schon eine Zuordnung der Leitfähigkeit zu bestimmten Zusätzen in den meisten Fällen bislang nicht durchführbar gewesen, ganz zu schweigen von Aussagen über ihr chemisches Verhalten. Am klarsten in dieser Beziehung liegen wohl die Verhältnisse bei den im hiesigen Institut eingehend untersuchten Alkalihalogeniden, die durch einen stöchiometrischen Überschuß einer ihrer Komponenten aus reinen Ionenleitern zu Mischleitern mit elektronischer Überschuß- oder Ersatzleitung werden<sup>1)</sup>. Der entscheidende Fortschritt dieser Arbeiten gegenüber früheren Untersuchungen über den elektrischen Leitungsmechanismus wurde dadurch ermöglicht, daß man optische und elektrische Methoden kombinieren konnte, da sich Alkalihalogenide leicht in Form von großen, durchsichtigen, sehr reinen Einkristallen herstellen lassen. Diesen wesentlichen Vorteilen, die anscheinend keine andere Kristallgruppe bietet, steht jedoch ein für manche Untersuchungen schwerwiegender Nachteil gegenüber: Durch die Anwesenheit verschiedener Sorten von Ladungsträgern (Ionen und Elektronen) können örtliche Konzentrationsverschiebungen einer Sorte gegen die andere auftreten, und dadurch zeitliche Änderungen der Leitfähigkeit, ohne daß die Zahl der Ladungsträger geändert wird. Das erschwert die quantitative Behandlung der Vorgänge, insbesondere der lichtelektrischen Ströme außerordentlich. Sie ist daher bislang nur in einem Fall, nämlich für die stationären Ströme in einem Modellhalbleiter, dem KH—KBr-Mischkristall, gelungen<sup>2)</sup>. Eine quantitative Behandlung der experimentell

<sup>1)</sup> Zusammenfassender Bericht: R. W. Pohl, Physik. Z. **39**, 36 (1938).

<sup>2)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik **108**, 55 (1937); **112**, 252 (1939); R. W. Pohl und F. Stöckmann, Ann. Physik (6) **1**, 275 (1947).

äußerst verwickelten nichtstationären Ströme<sup>3)</sup> scheint zunächst völlig aussichtslos zu sein.

Diese Schwierigkeiten fallen fort bei einem reinen Elektronenleiter, da in ihm nur eine Sorte von Ladungsträgern vorhanden ist. Es erwies sich daher als wünschenswert, einen reinen Elektronenleiter zu untersuchen, der trotzdem möglichst auch die Vorteile der Alkalihalogenide (große Reinheit, Möglichkeit elektrischer und optischer Messungen) aufweist. Ein Zufall führte uns zum Zinkoxyd (vgl. 3.). Über unsere an diesem Material bisher gewonnenen Ergebnisse wird in dieser und in den beiden folgenden Arbeiten berichtet.

## 2. Ergebnisse älterer Arbeiten über die Dunkelleitfähigkeit von Zinkoxyd

Zinkoxyd gilt bereits seit langem als gutes Beispiel für einen Elektronenüberschußleiter. In einer 1935 erschienenen Arbeit stellt Fritsch<sup>4)</sup> die bis dahin erschienenen Untersuchungen zusammen. Während die Mehrzahl der früheren Autoren lediglich die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur an verschiedenen Versuchsstücken bestimmt und dabei zu sehr verschiedenen Ergebnissen gelangt, messen Baumbach und Wagner<sup>5)</sup> die Leitfähigkeit bei 550° und 630° in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck einer, die gebrannten ZnO-Stäbchen umgebenden Atmosphäre. Sie finden in Übereinstimmung mit qualitativen Beobachtungen von Skaupy<sup>6)</sup>, daß die Leitfähigkeit mit zunehmendem Sauerstoffdruck abnimmt und zwar nach der Formel

$$\sigma = \sigma_0 p_{O_2}^{-\frac{1}{4,5}}$$

Auf Grund der Modellvorstellung, daß Zinkoxyd bei endlichen Sauerstoffdrücken partiell dissoziiert und sich der Zn-Überschuß in Form von Zn<sup>++</sup>-Ionen auf Zwischengitterplätzen einbaut, während eine äquivalente Menge von Überschußelektronen entsteht, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz

$$\sigma = \sigma_0 p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

Die Abweichung des experimentell bestimmten Exponenten vom theoretischen könnte nach Wagners Ansicht durch Dispersitätseigenschaften des ZnO bedingt sein. Schottky<sup>7)</sup> erwägt später die Möglichkeit, daß der Zn-Überschuß nicht in Form von Zn<sup>++</sup> sondern als Zn<sup>+</sup>-Ionen eingebaut ist, hält aber eine Entscheidung noch für offen. Im gleichen Sinne liegen die Ausführungen von F. H. Seitz<sup>8)</sup> in seinem Buch „Modern Theorie of Solids“. Fritsch bestätigt qualitativ den Einfluß einer Sauerstoffbehandlung auf die Leitfähigkeit und mißt ausführlich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Dabei bestätigt er die von W. Meyer<sup>9)</sup> hervorgehobene Abnahme des Temperaturkoeffi-

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. G. Glaser, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 2, 109 (1936).

<sup>4)</sup> O. Fritsch, Ann. Physik (5) 22, 375 (1935).

<sup>5)</sup> H. H. v. Baumbach u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 22, 199 (1933).

<sup>6)</sup> F. Skaupy, Z. Physik 1, 259 (1920).

<sup>7)</sup> W. Schottky, Leuchten und Struktur fester Stoffe, Verlag Oldenbourg, S. 100, 1943.

<sup>8)</sup> F. H. Seitz, Mod. Theorie of Solids, MacGraw Hill, New York 1940.

<sup>9)</sup> W. Meyer, Z. Physik 85, 278 (1933).

zienten mit steigenden Absolutwerten der Leitfähigkeit für eine feste Temperatur. Messungen des Hall-Effektes sprechen in Übereinstimmung mit Thermokraft-Messungen von Wagner für Elektronenüberschußleitung. An späteren Arbeiten über das elektrische Verhalten von ZnO sind uns bekannt geworden eine Untersuchung von W. Hartmann<sup>10)</sup> über die Möglichkeit, aus ZnO mit Hilfe einer aufgetragenen Lackschicht Gleichrichter herzustellen. Außerdem einige Überlegungen von J. H. de Boer und E. J. W. Verwey<sup>11)</sup> über die energetische Lage von Elektronenniveaus in ZnO mit Zn-Überschuß. Schließlich ist noch eine Arbeit von P. H. Miller aus dem Jahre 1941 zu erwähnen. Er bestimmt den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen in Übereinstimmung mit den Messungen von Fritsch, bei hohen Temperaturen mit denen von v. Baumbach und Wagner. Er deutet die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen durch die Ionisation von Zn<sub>2</sub>-Molekülen auf Zwischengitterplätzen, bei hohen Temperaturen durch die Ionisation von Zn-Atomen.

Alle experimentellen Untersuchungen wurden an großen zusammengesinterten Kristallaggregaten oder an Preßkörpern durchgeführt. Gleichzeitige optische Messungen waren daher nicht möglich. Unsere Arbeiten dagegen beschäftigen sich mit durchsichtigen oder zum mindesten durchscheinenden dünnen Schichten (in dieser Arbeit mit zusammengesinterten Schichten von einigen hundertstel Millimeter Dicke, in der folgenden mit Schichten von einigen zehntel  $\mu$  Dicke, die im Hochvakuum aufgedampft worden waren). Daher war es uns möglich, experimentell den Zusammenhang zwischen optischer Absorption, elektrischer und lichtelektrischer Leitfähigkeit zu untersuchen. In der dritten Arbeit bringen wir eine Deutung, die wir glauben, den Versuchen geben zu können.

### 3. Herstellung dicker zusammengesinteter ZnO-Schichten

Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen an ZnO war nicht die Frage nach seinem elektrischen Verhalten, sondern, aus bestimmten äußeren Gründen, der Wunsch möglichst kornlose Leuchtschirme für Anregung mit Elektronenstrahlen herzustellen. Für diesen Zweck schien uns ein Aufdampfverfahren am geeignetsten. Da die Versuche, mit ZnS und technischen Phosphoren aufgedampfte Leuchtschichten zu erhalten, erfolglos blieben, gingen wir zu ZnO über. Im Hochvakuum aufgedampfte und nachträglich durch Erhitzen an Luft oxydierte Zn-Schichten haften nur bis zu etwa  $0,5 \mu$  Dicke auf ihrer Unterlage. Diese Schichtdicken waren für Anregung mit schnellen Elektronen zu gering. Deswegen benutzten wir das folgende Verfahren:—

An einem Gebläsebrenner *B* ist ein Gestell befestigt (Abb. 1). Es trägt einen Tiegel *T* aus Nickel mit einem Quarz- oder Keramikrohr *Q*, in dem metallisches Zn pro analysi geschmolzen wird. Die zugespitzte Form des Nickeltiegels, sowie das den Nickeltiegel umgebende

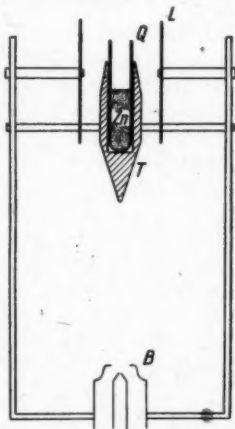


Abb. 1. Anordnung zur Herstellung zusammengesinteter ZnO-Schichten

<sup>10)</sup> W. Hartmann, Z. techn. Physik 17, 436 (1936).

<sup>11)</sup> J. H. de Boer u. E. J. W. Verwey, Proc. phys. Soc. 49 extra part. 59 (1937).

<sup>12)</sup> P. H. Miller, Phys. Rev. 60, 890 (1941).

Leitrohr  $L$ , ebenfalls aus Nickel, sorgen für eine zweckmäßige Führung der Gebläseflamme. Der Zn-Dampf wird durch das Gebläse in die Leuchtgasflamme hereingerissen und oxydiert. Der Oxydationsgrad bzw. die Geschwindigkeit der Oxydation läßt sich durch das

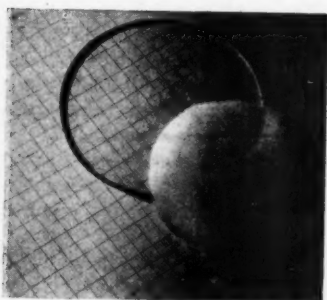


Abb. 2. Freitragende zusammen-  
gesinterte ZnO-Schicht.  
(Dicke etwa 20  $\mu$ )

Verhältnis von Sauerstoff- bzw. Druckluft- und Leuchtgaszufuhr einstellen. Bei geringem Sauerstoffzusatz leuchtet die Flamme blau bis blaugrün, mit steigendem  $O_2$ -Zusatz steigt die Temperatur und die Farbe wird hellgelbgrün. Die Farben kommen zustande durch die glühenden ZnO-Teilchen in der Flamme. Sie strahlen nach dem Kirchhoffschen Gesetz entsprechend dem steilen Anstieg der Eigenabsorption des ZnO im nahen Ultraviolett<sup>13)</sup> bei tiefen Temperaturen blau, bei höheren (Verschiebung der Absorptionskante nach längeren Wellen) grün bis gelb. In die passend eingestellte Flamme werden als Auffänger geeignet vorgewärmte Glasplatten gebracht und das Oxyd darauf niedergeschlagen. Je nach

Oxydationsgrad erhält man so rein weiße, zitronengelbe, dunkelgelbe bis schwarze Schichten. Sie können je nach Herstellung vollkommen fest an Glase haften, was für Leuchtschirme vorteilhaft ist<sup>14)</sup>, sie können aber auch als ganz zusammenhängende frei tragende Schicht von der Glasplatte abgehoben werden (Abb. 2). Einige Untersuchungen wurden auch an ZnO-Schichten ausgeführt, die in üblicher Weise durch Niederschlagen von ZnO-Rauch oberhalb einer Flamme oder eines Lichtbogens gewonnen wurden.

#### 4. Chemische Analyse und Lichtabsorption gelber ZnO-Schichten

Herr Professor von Wartenberg hatte die Freundlichkeit einige der freitragenden gelben ZnO-Schichten chemisch auf ihren Zn-Gehalt zu untersuchen. Die Analyse geschah durch Reduktion titrierter  $KMnO_4$ -Lösung  $1/1000$  normal beim Lösen der Schichten in Schwefelsäure ( $1 H_2SO_4$ ,  $2 H_2O$ ). Das benutzte Wasser war zweimal destilliert, das zweite Mal unter Zusatz von KOH und  $KMnO_4$ , um Spuren ebenfalls reduzierender organischer Substanzen auszuschalten. Alle Operationen wurden unter  $CO_2$ -Atmosphäre ausgeführt. Es ergab sich ein Überschuß an Zn von 0,5 bis 1 Gewichtsprozent.

Durch Erhitzen gelber Oxydschichten auf etwa  $1000^\circ C$  erhält man rein weiße Schichten. In ihnen ist chemisch kein Zn nachzuweisen. Durch Vergleich zweier benachbarter Stücke der gleichen Schicht, von denen eines durch Erhitzen entfärbt ist, läßt sich die zusätzliche Lichtabsorption bestimmen, obwohl die Schichten nicht durchsichtig, sondern nur durchscheinend sind. Die gemessenen Absorptionskurven hatten stets gleiche Gestalt bei verschiedenen Absolutwerten. Sie

<sup>13)</sup> E. Mollwo, Reichsberichte f. Phys. 1, 1 (1944), s. a. E. Mollwo, Ann. Physik.

<sup>14)</sup> Die Leuchtfähigkeit dieser Schichten ist praktisch dieselbe wie die von technischen ZnO-Leuchtpulvern. Sie sind jedoch wesentlich transparenter als sedimentierte Schirme. Die Korngröße liegt nach Abdruckaufnahmen mit dem Elektronenmikroskop in der Größenordnung 0,5  $\mu$ .

zeigen eine der steilen Kante der Eigenabsorption vorgelagerte kontinuierlich ansteigende Absorption (vgl. Abb. 3). Die Messungen wurden mit doppelt spektral zerlegtem Licht und Photozellen ausgeführt.

### 5. Elektrische Leitfähigkeit und Lichtabsorption

Gelbe Schichten zeigen offensichtlich im allgemeinen eine wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeit als weiße. Um einen Zusammenhang zu finden, wurde an denselben Schichten die Absorption für die Wellenlänge  $\lambda = 435 \text{ m}\mu$  und die elektrische Leitfähigkeit gemessen und durch verschieden langes Erhitzen in Luft variiert. Zur Messung der Leitfähigkeit wurden die Schichten zwischen zwei Quarzplatten gelegt, von denen die eine zwei breite Stromzuführungsselektroden aus Stanniol in 15 mm Abstand, die andere zwei einige zehntel Millimeter breite Stanniolstreifen in 5 mm Abstand zum Abgriff der Spannung trug. Der Strom wurde mit einem Galvanometer, die Spannung mit einem Einfadenelektrometer gemessen. So wurden Störungen durch eventuell vorhandene schlecht leitende Oberflächenschichten vermieden. Stets galt das Ohmsche Gesetz. Die Ergebnisse zeigt Abb. 4. Man findet an den in der beschriebenen Weise behandelten Schichten tatsächlich stets um so höhere Leitfähigkeit, je höher die Absorption ist. Im einzelnen halten wir eine Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Absorptionskonstante für möglich oder sogar wahrscheinlich. Der Grund für die plötzlich auftretenden großen Abweichungen im Sinne abnehmender Leitfähigkeit bei kleineren Absorptionen scheint uns die Entstehung von Übergangswiderständen (Rissen) in der Schicht infolge der Erhitzung zu sein.

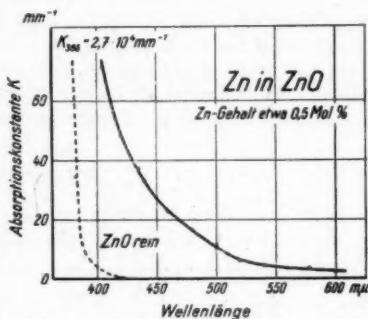


Abb. 3. Absorptionsspektrum von ZnO mit Zinküberschuß

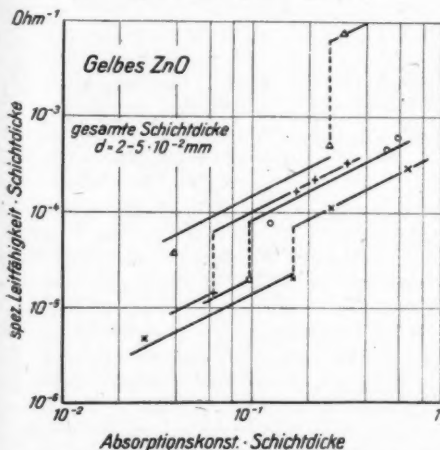


Abb. 4. Zusammenhang zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Absorptionskonstante gelber ZnO-Schichten. Die Dicke des verärbten Teils der Schicht war nicht bekannt und ist daher aus den Meßwerten nicht eliminiert worden

Der soeben mitgeteilte Zusammenhang zwischen Absorption und Leitfähigkeit gilt allem Anschein nach nicht allgemein für beliebige ZnO-Präparate. Ähnliches Verhalten wie die in der beschriebenen Weise behandelten Schichten zeigten weiße



ausgeheizte Schichten nach Bestrahlung mit Elektronen von einigen tausend e-Volt Energie. Sie färbten sich dadurch gelb bis braun und erhielten größere elektrische Leitfähigkeit. Demgegenüber ließ sich durch Erhitzen in strömendem Wasserstoff die Leitfähigkeit auf verschiedene Weise hergestellter, weißer Schichten zu sehr hohen Werten steigern, ohne daß eine Gelbfärbung auftrat. Statt dessen bildete sich meist ein mehr oder weniger starker grauer Beschlag offenbar von kolloidal ausgeschiedenem Zn. Fritsch<sup>15)</sup> und Wagner<sup>16)</sup> erwähnen trotz der hohen Leitfähigkeit ihrer Proben nichts von Gelbfärbung, während Seitz<sup>17)</sup> ihren Zusammenhang mit der Leitfähigkeit betont.

### 6. Lichtelektrische Leitfähigkeit

Von der lichtelektrischen Leitfähigkeit des ZnO ist unseres Wissens bis jetzt kaum mehr als ihre Existenz bekannt<sup>18)</sup>. Wir konnten sie an allen Schichten mit

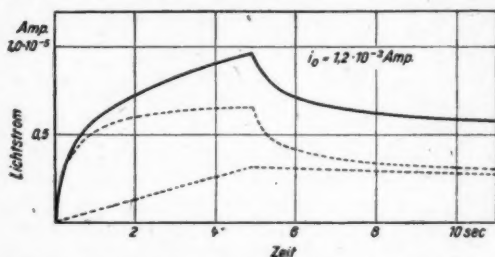


Abb. 5. Beispiel für einen zeitlichen Verlauf der lichtelektrischen Ströme in zusammengesinterten ZnO-Schichten. Die gestrichelten Kurven zeigen versuchsweise die Zerlegung in zwei verschiedenen schnell ablaufende Prozesse

Schicht und ändern sich bei ein und derselben Schicht mit der Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes. Bei kurzen Wellenlängen ist der erste Anstieg beträchtlich steiler als der folgende, während bei langen Wellenlängen der Unterschied geringer ist. Ein stationärer Zustand ist oft nach Stunden noch nicht erreicht. Außerhalb einer Flamme oder über einem Lichtbogen hergestellte weiße Schichten zeigen demgegenüber meist nach mehreren Minuten stationäre Ströme. Nach Ausschalten der Belichtung fällt der Strom stets noch langsamer ab als er angestiegen ist, und zwar wieder in getrennten Abschnitten zunächst schneller, später träger. Der gesamte Verlauf spricht für die Überlagerung zweier zeitlich verschieden ablaufender Prozesse. Abb. 5 zeigt versuchsweise eine Trennung in eine linear ansteigende und eine Kurve mit Sättigung. Der Ausgangszustand konnte schnell durch Ausheizen der Schicht auf etwa 300° C erreicht werden.

Außer diesen qualitativen Beobachtungen ist uns die Auffindung einer Reihe zum Teil überraschender quantitativer Zusammenhänge gelungen. Diese Gesetz-

<sup>15)</sup> O. Fritsch, l. c.

<sup>16)</sup> C. Wagner, l. c.

<sup>17)</sup> F. H. Seitz, l. c.

<sup>18)</sup> B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik 16, 42 (1923); J. H. de Boer u. E. J. W. Verwey, l. c.



mäßigkeiten konnten bei den in der folgenden Arbeit behandelten aufgedampften Schichten besonders sauber beobachtet und reproduziert werden. Hier stellen wir nur die Tatsachen zusammen, die sich auch bei zusammengesinterten Schichten völlig sicher nachweisen ließen.

Um trotz Fehlens eines stationären Stromes eine die lichtelektrische Leitung kennzeichnende Größe angeben zu können, wurde der Stromanstieg zu Beginn der Belichtung bestimmt. Dieser Anstieg  $\left(\frac{di}{dt}\right)_1$  ergab sich stets proportional der Bestrahlungsstärke und der angelegten Spannung. Außerdem fand sich im Mittel der Anstieg um so größer, je größer der Dunkelstrom und damit entsprechend 5. die zusätzliche Lichtabsorption war. Abweichend verhielten sich wieder in Wasserstoff erhitze Schichten. Bei ihnen war kein Zusammenhang zwischen der lichtelektrischen und der Dunkel-leitfähigkeit zu erkennen.

Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Wirkung von der Wellenlänge der Bestrahlung zeigt für ein Beispiel Abb. 6. Dort ist für eine gelbe und eine weiße (ausgeheizte) gesinterte Schicht der Stromanstieg, bezogen auf gleiche auffallende Strahlungsleistung, in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Die bestrahlten Flächen waren in beiden Fällen etwa  $1 \text{ cm}^2$  groß. Man findet ein Maximum in der Nähe der Eigenabsorptionskante. Seine Lage und Höhe hängt von der Größe der zusätzlichen Absorption (Gelbfärbung) ab. Je stärker die Färbung, desto höher und langwelliger liegt es. Dies Verhalten wurde bei allen untersuchten Schichten gefunden.

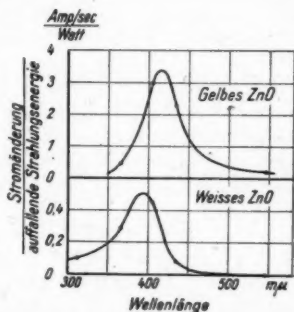


Abb. 6. Spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung in zusammengesinterten ZnO-Schichten

### Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben zur Herstellung zusammengesinterner Schichten aus ZnO von einigen hundertstel Millimeter Dicke. Je nach Herstellungsbedingungen sind diese Schichten mehr oder weniger stark gelb gefärbt. Ihre chemische Analyse ergibt einen stöchiometrischen Überschuß von Zn. Sie zeigen elektrische und lichtelektrische Leitfähigkeit, deren Zusammenhang mit der Lichtabsorption untersucht wird.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1948.)

# Quantitatives zur lichtelektrischen Leitung in Zinkoxyd

Von E. Mollwo

(Mit 12 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Diese Arbeit bringt für die lichtelektrische Leitung in dünnen im Hochvakuum aufgedampften ZnO-Schichten 4 sauber reproduzierbare Gesetzmäßigkeiten. Sie verknüpfen miteinander die Bestrahlungsstärke, die lichtelektrische Leitfähigkeit und die Dunkelleitfähigkeit, die nach Bestrahlung der Schichten mit Elektronen auftritt.

## Einleitung

Fast alle experimentellen physikalischen Arbeiten über sogenannte Halbleiter kämpfen mit einer Schwierigkeit, die oft die Feststellung quantitativer Zusammenhänge verhindert. Es ist die Tatsache, daß es nur sehr schwer gelingt, eine von den vielen Größen, die das Verhalten eines Halbleiters bestimmen, allein zu ändern. Beinahe immer treten gleichzeitig Änderungen anderer wichtiger Parameter auf, die in ihrer Wirkung oft nur qualitativ oder auch gar nicht bekannt sind. Das gilt unter Umständen bereits für Beobachtungen an ein und demselben Versuchsstück und erst recht bei verschiedenen Proben. Diese Schwierigkeit beeinträchtigte auch die in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> mitgeteilten Versuche zum elektrischen Verhalten des ZnO.

An sich liegen die Verhältnisse bei dieser Substanz relativ günstig, da der nur schwer ganz fernzuhaltende Luftsauerstoff bei irgendwelchen Behandlungen der Versuchsstücke keine zusätzliche chemische Komponente in das ZnO einbaut. Indessen bringt eine Erhitzung des Versuchsmaterials offenbar durch Strukturänderungen mit Änderung der Korngrenzenwiderstände bereits so starke Störungen, daß andere Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit nur qualitativ zu erkennen sind.

Diese Schwierigkeiten sind in der vorliegenden Arbeit überwunden worden. Durch eine geschickte Versuchsführung (vgl. 3.) läßt sich ein wichtiger Parameter, nämlich die Dunkelleitfähigkeit, um viele Größenordnungen ändern. Dabei werden andere Parameter, die das elektrische Verhalten des ZnO beeinflussen, offenbar nicht geändert. Das wurde durch zwei wesentliche Veränderungen der Versuchsbedingungen gegenüber denen der ersten Arbeit erreicht:

1. Es werden sehr dünne ZnO-Schichten benutzt (Dicke  $\approx 0,1 \mu$ ),
2. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt durch Bestrahlung der dünnen Schichten mit Elektronen im Vakuum.

<sup>1)</sup> E. Mollwo u. F. Stöckmann, Ann. Physik (6) 3, 223 (1948), im folgenden zitiert als I. Dort befinden sich auch ausführliche Literaturangaben über elektrische Untersuchungen am ZnO.

Un  
der li  
Diese  
Param

Di  
Spieg  
schlag  
teilt v  
Quarz

10<sup>4</sup> mm  
8  
4  
2  
0  
Absorptionsdichte

Abb. 1  
messen  
dampf  
„Kant  
Bei il

ZnO-  
eine  
Dicke  
geteil

Fü  
Schic  
weit h  
lagen  
wurde  
würfe  
runde  
einen  
starke  
in die  
liegen  
bestra  
quelle

2)

Unter diesen Bedingungen ergeben sich zwischen der Dunkelleitfähigkeit und der lichtelektrischen Leitfähigkeit beliebig reproduzierbare feste Beziehungen. Diese Zusammenhänge lassen sich durch gesetzmäßige Änderungen einiger weniger Parameter deuten.

## 2. Herstellung der ZnO-Schichten und Versuchsanordnung

Die ZnO-Schichten wurden hergestellt durch Oxydation eines dünnen Zn-Spiegels, der durch Verdampfen im Hochvakuum auf einer Quarzplatte niederschlagen wurde. Einzelheiten zum Aufdampfen des Zn sind bereits früher mitgeteilt worden<sup>2)</sup>. Die Oxydation geschah durch einfaches Erhitzen der bedampften Quarzplatte von der nichtbedampften Seite her in einer kleinen Gasflamme. Die

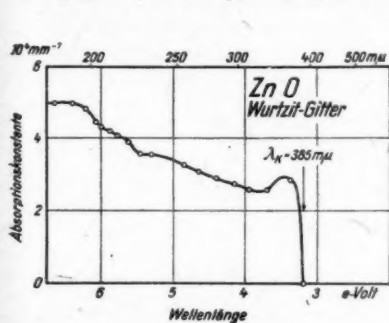


Abb. 1. Absorptionsspektrum von ZnO, gemessen an dünnen im Hochvakuum aufgedampften Schichten.  $\lambda_K = 385 \text{ m}\mu$  ist die „Kante“ der ultravioletten Eigenabsorption. Bei ihr ist die Absorptionskonstante von der Größenordnung  $10 \text{ mm}^{-1}$

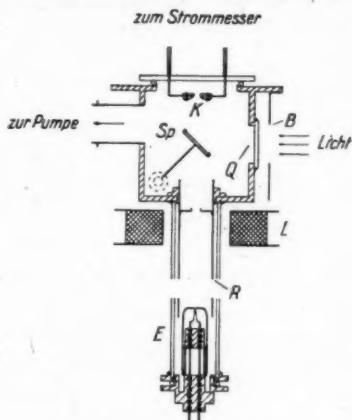


Abb. 2. Versuchsanordnung

ZnO-Schichten hatten eine Fläche von  $6 \cdot 6 \text{ mm}^2$ , die 1 mm dicken Quarzplatten eine solche von  $12,5 \cdot 12,5 \text{ mm}^2$ . Wie die Interferenzfarben zeigten, lagen die Dicken der Schichten zwischen  $0,1$  und  $0,3 \mu$ . In Abb. 1 ist das schon früher<sup>2)</sup> mitgeteilte Absorptionsspektrum solcher Schichten noch einmal wiedergegeben.

Für die elektrischen Untersuchungen wurden zwei gegenüberliegende Seiten der Schicht mit aufgedampften Zn-Elektroden versehen, die die Schicht etwa 1 mm weit bedeckten. Auf diese Zn-Elektroden wurden die Stromzuführungen mit Unterlagen von mehrfachen Stanniolfolien federnd aufgeschraubt. Zur Untersuchung wurden die Schichten in die in Abb. 2 dargestellte Anordnung gebracht. Ein würfelförmiger Messingkasten, Kantenlänge 12 cm, hat in seiner Oberseite ein rundes Loch von 8,5 cm Durchmesser. Auf diesem Loch liegt, abgedichtet durch einen Gummiring mit kreisförmigen Querschnitt, eine Spiegelglasplatte. Zwei starke durch die Glasplatte geführte Messingdrähte tragen die Klemmvorrichtung, in die die Quarzplatte mit der ZnO-Schicht eingespannt wird. An der gegenüberliegenden Unterseite des Kastens befindet sich die Vorrichtung für die Elektronenbestrahlung. Ein 23 cm langes Glasrohr trägt am unteren Ende eine Elektronenquelle (V-förmige Wolframglühkathode mit Wehneltzylinder). Im Inneren des

<sup>2)</sup> E. Mollwo, Reichsberichte f. Phys. 1, 1 (1944).

Glasrohres verhindert ein Messingrohr  $R$  Störungen durch Aufladungen der Glasröhre. Die den oberen Teil des Glasrohres umgebende Spule  $L$  bewirkt als magnetische Linse, daß die Schicht intensiv und gleichmäßig mit Elektronen bestrahlt wird. Außer Ober- und Unterseite besitzen noch zwei sich gegenüberliegende Seitenwände des Kastens große Löcher. Das eine dient zum Anschluß an die Pumpleitung ( $E$ -Pumpe von Leybold), das andere mit einer Quarzglasplatte verschlossene als Eintrittsfenster für das Licht bei den lichtelektrischen Messungen. Als Lichtquelle wurde eine Hochdruckquecksilberlampe (Type Osram HBO 501) benutzt, die teils mit dem städtischen Netz, teils mit Akkumulatoren gespeist wurde. Ihr Licht wurde durch einen Quarzmonochromator einfach spektral zerlegt. Austrittsspalt des Monochromators war eine 10 mm breite Spaltblende  $B$  direkt vor dem Quarzfenster  $Q$ , die monochromatisch voll und gleichmäßig ausgeleuchtet wurde. Im Inneren des Kastens wurde das Licht über einen mit Schliff

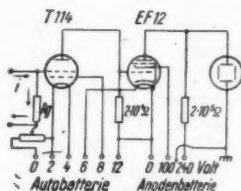


Abb. 3. Schaltskizze des für die Messungen benutzten Gleichstromverstärkers. Der auswechselbare Gitterableitwiderstand  $R_g$  hatte je nach Größe des zu messenden Stromes einen Wert von  $10^3$  bis  $10^4$  Ohm. Bei großen Stromstärken wurde zwischen die Buchse  $O$  der Autobatterie und das Potentiometer eine zusätzliche Spannung gelegt, so daß der Arbeitspunkt der Elektrometerröhre richtig eingestellt werden konnte. Die Lage der Nulllinie auf dem Leuchtschirm wurde durch Erdung eines geeigneten Punktes der Anodenbatterie passend gewählt.

drehbaren Aluminiumoberflächenspiegel  $Sp$  auf die  $ZnO$ -Schicht geworfen. Der von der vorderen Prismenfläche des Monochromators reflektierte Bruchteil des einfallenden Lichts fiel auf ein Selenphotoelement und diente zur Kontrolle der Strahlungsleistung der Lichtquelle. Meßbare Änderungen der auf die Schicht fallenden Strahlungsleistung wurden hergestellt durch geeichte Siebblenden, bei kleinen Strahlungsleistungen zusammen mit Glasfiltern von Schott, deren Schwächungsverhältnis ebenfalls genau bestimmt war. Für die Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der lichtelektrischen Ströme mußte die volle Bestrahlung möglichst schnell ein- oder ausgeschaltet werden. Der für diese Zwecke gebaute Verschluß bestand im wesentlichen aus einem dünnen Blech an einer 12 cm langen kräftigen Schraubenfeder, die mit einer magnetisch auslösbaren Vorrichtung gespannt gehalten wurde. Der Verschluß war unmittelbar hinter dem etwa 1 mm breiten Eintrittsspalt des Monochromators der Erschütterungen wegen auf einem gesonderten Stativ angeordnet, so daß das Blech bei entspannter Feder das schmale Lichtbündel entweder ganz abdeckte oder freigab. Nach photographischen Registrierungen mit Photozelle und Oszillograph brauchte dieser Verschluß zum völligen Öffnen und Schließen des Lichtweges rund  $10^{-4}$  sec. Die Ströme durch die  $ZnO$ -Schicht wurden gemessen mit einem Spiegelgalvanometer mit Empfindlichkeitsregulierung (Fabrikat Ruhstrat, Stromempfindlichkeit  $5 \cdot 10^{-9}$  Amp/mm/m, Schwingungsdauer 0,6 sec). An seine Stelle trat bei den Messungen der zeitlichen

Änderungen der lichtelektrischen Ströme entweder ein Drehbügelgalvanometer (Fabrikat Ruhstrat, Stromempfindlichkeit  $6,7 \cdot 10^{-7}$  Amp/mm/m, Schwingungsdauer  $1,9 \cdot 10^{-2}$  sec) oder ein Kathodenstrahloszillograph (Siemens KE 1071). Bei Verwendung des letzteren wurde der in Abb. 3 wiedergegebene Gleichstrom-Verstärker eingeschaltet und durch kurze Leitungsführung für eine kleine Zeitkonstante der gesamten Anordnung gesorgt. Zur Festlegung der Zeitablenkung (Kippfrequenz) des Oszillographen wurden die Schwingungen geeichter Stimmgabeln über Mikrophon und Verstärker auf den Oszillographen gegeben. Auf diese Weise wurden auch Abweichungen vom linearen Zeitmaßstab eliminiert. Sämtliche Angaben der Strommesser wurden photographisch registriert, bei den Spiegelgalvanometern auf bewegtem Papier, beim Oszillographen auf hochempfindlichen Platten. Der Strom für die Leitfähigkeitsmessungen wurde von Anodenbatterien, für den Verstärker von Akkumulatoren und Anodenbatterien geliefert. Hochspannungsquelle für die Elektronenbestrahlung war ein käufliches Hochspannungsgerät mit Gleichrichter von der Firma Max Ulrich, Leipzig.

### 3. Qualitative Beschreibung einer Messung

Eine fertig präparierte und mit Elektroden versehenen ZnO-Schicht wird in die oben beschriebene Apparatur gebracht und dieselbe evakuiert. Das angeschlossene Spiegelgalvanometer zeigt bei einer an der Schicht liegenden Feldstärke von

rund 200 Volt/cm keinen Ausschlag. Der Strom ist sicher kleiner als  $10^{-9}$  Ampere. Kurzzeitige, etwa sekundenlange Belichtung der Schicht mit Licht der Hg-Lampe ergibt keine Änderung. Jetzt wird die Elektronenbestrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 7 kV eingeschaltet (die gleichmäßige Bestrahlung der Schicht kann durch ihre Fluoreszenz leicht kontrolliert werden). Dadurch entsteht eine

Leitfähigkeit in der Schicht, die je nach Stärke des Bestrahlungsstromes mehr oder weniger schnell ansteigt, und zwar ganz zu Beginn mit einer höheren Potenz, sehr bald aber proportional der Bestrahlungszeit. Wenn der Strom durch die Schicht etwa den Wert  $10^{-8}$  Ampere erreicht hat, wird die Elektronenbestrahlung abgeschaltet. Sofort beginnt der Strom wieder abzufallen, zu Beginn schnell, aber bald immer langsamer, so daß nach einigen Minuten ein fast konstanter Strom erreicht ist. Sein Wert ist etwa  $1/10$  des Höchstwerts. Wird jetzt die Bestrahlung mit Licht der Hg-Lampe eingeschaltet, so ergibt sich der in Abb. 4 schematisch wiedergegebene Stromverlauf: Der Strom steigt vom konstanten Wert des Dunkelstroms  $i_0$  zu Beginn der Belichtung im Punkt 1 im Bruchteil einer Sekunde um einen Betrag  $i_L$  auf einen neuen konstanten Wert. Nach Abschalten der Belichtung (Punkt 2) fällt der Strom deutlich langsamer auf seinen ursprünglichen Wert  $i_0$  zurück. Kleinere Bestrahlungsstärken ergeben langsamere Änderungsgeschwindigkeiten und kleinere Gesamtänderungen  $i_L$ . Alle Messungen sind beliebig reproduzierbar. In diesem Zustand hält sich die Schicht bei gutem

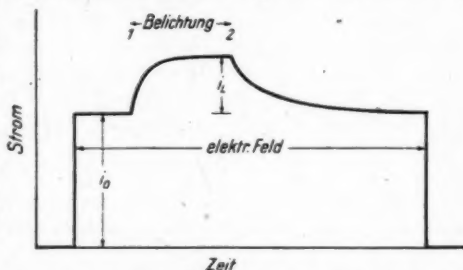


Abb. 4. Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der lichtelektrischen Ströme

Hochvakuum stundenlang. Sperrt man dagegen die Pumpleitung ab und läßt Luft in die Apparatur, so sinkt der Strom unter Umständen innerhalb von Sekunden auf unmeßbar kleine Werte.

Dieser Vorgang ist bereits im einzelnen ausführlich untersucht worden, die Ergebnisse sollen aber an anderer Stelle veröffentlicht werden. Es handelt sich offenbar um eine Reaktion der Elektronen liefernden Stellen (überschüssiges Zn) mit Sauerstoff. Die Geschwindigkeit der Reaktion und damit des Stromabfalls hängt unter anderem vom Sauerstoffpartialdruck ab. Sie ist außerdem kleiner, wenn man eine schon oft mit Elektronen bestrahlte Schicht benutzt (Rekristallisation der Schicht und langsamere Diffusion des  $O_2$ ).

An dieser Stelle ist nur folgendes wichtig: Man kann nach einer Elektronenbestrahlung durch Einlassen passender Mengen von Sauerstoff in die Apparatur die Leitfähigkeit der ZnO-Schicht beliebig heruntersetzen und auf jedem Wert durch Abpumpen des Sauerstoffs festhalten. Auf diese Weise wird jetzt die Leitfähigkeit der Schicht stufenweise heruntergesetzt und jedesmal Verlauf und Höchstwert des lichtelektrischen Stromes gemessen. Soweit die qualitative Beschreibung. Im nächsten Abschnitt folgen jetzt die quantitativen Ergebnisse.

#### 4. Quantitative Ergebnisse

##### A. Stationäre Ströme

Die Abb. 5 zeigt zunächst eine Originalregistrierkurve der lichtelektrischen Ströme, die mit verschiedenen großer Bestrahlungsstärke  $B$  bei konstantem Dunkelstrom  $i_0$  erhalten wurde. Die Bestrahlung erfolgte hier, wie bei allen später dargestellten Messungen, mit  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ . Die Bestrahlungsstärke  $B_0$ , am Ort der Schicht mit der Thermosäule gemessen, betrug

$$B_0 = 15,7 \text{ Watt/m}^2 = 2,91 \cdot 10^{10} \text{ Quanten/m}^2 \cdot \text{sec.}$$

Die bestrahlte Schichtfläche betrug stets  $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ . Trotz dieser Absolutbestimmung sind die Werte für  $B$  nur relativ angegeben, da die Absolutwerte für  $B_0$

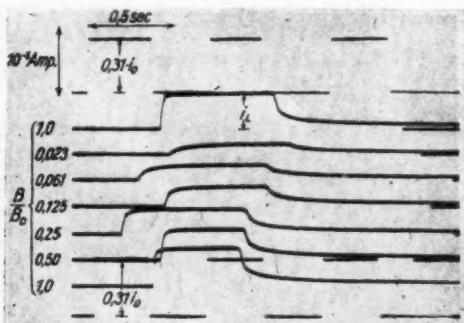


Abb. 5. Originalregistrierung lichtelektrischer Ströme in ZnO bei verschiedenen Bestrahlungsstärken

man sieht, ist der Höchstwert des lichtelektrischen Bestrahlungsstärke  $B$ .

von Meßreihe zu Meßreihe etwas schwanken, während sie innerhalb einer Meßreihe auf Konstanz kontrolliert wurden (siehe oben). Größenordnungsmäßig dürfen sie jedoch mit dem oben angegebenen Wert für  $B_0$  berechnet werden. Dunkelstrom  $i_0$  und die lichtelektrischen Ströme sind mit verschiedener Empfindlichkeit des Galvanometers aufgenommen worden, dabei ist bei den lichtelektrischen Strömen die Nulllinie durch den konstanten Wert des Dunkelstromes  $i_0$  gegeben. Wie Stromes nicht proportional der



In Abb. 6 ist dieser Zusammenhang für eine andere Messung in doppelt logarithmischer Auftragung wiedergegeben. Der Dunkelstrom betrug  $1,34 \cdot 10^{-8}$  Ampere. In einem weiten Bereich, fast 3 Zehnerpotenzen, der Bestrahlungsstärke  $B$  gilt

$$i_L^s = \text{const} \cdot B. \quad (1a)$$

Bei sehr kleinen Bestrahlungsstärken treten Abweichungen von diesem Gesetz auf.

Die nächste Darstellung Abb. 7 zeigt ebenfalls in doppeltlogarithmischer Auftragung, wieder für eine andere Schicht, wie bei konstant gehaltener Bestrahlungsstärke  $B = B_0$  der lichtelektrische Strom  $i_L$  von der Größe des Dunkelstroms  $i_0$  abhängt. Hier gilt, ebenfalls in einem großen Bereich, 4 Zehnerpotenzen im Dunkelstrom  $i_0$ ,

$$i_L^s = \text{const} \cdot i_0^2. \quad (1b)$$

Um zu zeigen, daß die beiden Beziehungen (1a) und (1b) unabhängig von speziellen Werten von  $i_0$  und  $B$  gelten, folgen jetzt zwei Darstellungen, die mehrere Kurven enthalten. Abb. 8 zeigt für eine weitere Schicht den Zusammenhang

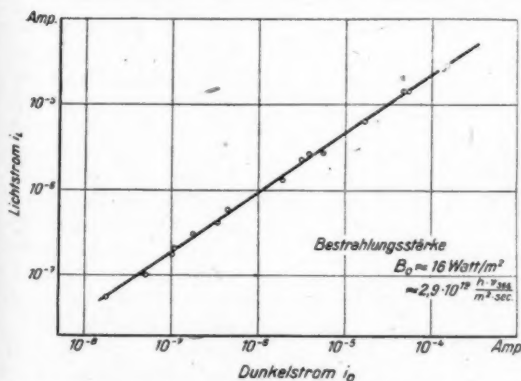


Abb. 7. Zusammenhang zwischen dem stationären Wert des lichtelektrischen Stromes und dem Dunkelstrom

$$i_L^s = \text{const} \cdot i_0^2 \cdot B. \quad (1)$$

Die angegebenen Beziehungen konnten an allen untersuchten Schichten reproduziert werden, doch war der Gültigkeitsbereich der Gl. (1b) an einigen Schichten kleiner, als die Abb. 6 ihn zeigt, eine Tatsache, die auch in Abb. 9 zum Ausdruck kommt.

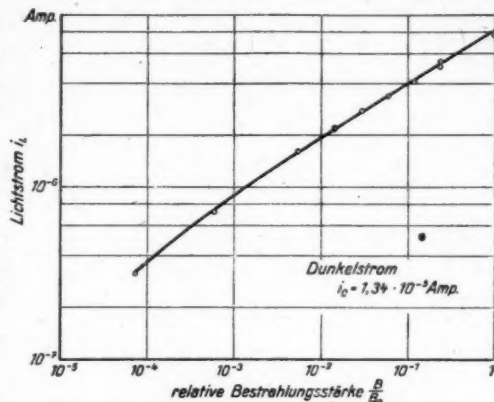


Abb. 6. Zusammenhang zwischen dem stationären Wert des lichtelektrischen Stromes und der Bestrahlungsstärke

zwischen  $i_L$  und  $B$  bei veränderlichem Dunkelstrom  $i_0$ . Abb. 9 bringt entsprechend für dieselbe Schicht  $i_L$  als Funktion von  $i_0$  mit  $B/B_0$  als Parameter. Auf Grund dieser Befunde können wir in einem weiten Bereich den Zusammenhang zwischen den stationären Werten des lichtelektrischen Stromes  $i_L$ , des Dunkelstromes  $i_0$  und der Bestrahlungsstärke  $B$  wiedergeben durch den Ausdruck

Tabelle 1  
Dunkelstrom  $i_0 = 5 \cdot 10^{-8}$  Amp. Bestrahlungsstärke  $B \approx 16$  Watt/m<sup>2</sup>.  
Wellenlänge  $\lambda = 366$  m $\mu$

Schicht-Nr. . . . .	2	3	4	17	18	21	22	23	24
Lichtstrom $i_L$ . . . . .	2,3	0,3	0,85	1,6	2,1	2,4	2,4	2,0	$2,1 \cdot 10^{-6}$ Amp

Einen Überblick über die Größenordnung der lichtelektrischen Ströme in verschiedenen Schichten gibt Tabelle 1. Bemerkenswert ist, daß bei allen unter-

suchten Schichten bei gleichen Bedingungen die lichtelektrischen Ströme von der gleichen Größenordnung sind. Auf diese Tatsache sei ausdrücklich hingewiesen, da eine solche gute Reproduzierbarkeit bei Vorgängen in festen Körpern eine seltene Ausnahme ist.

### B. Einstellvorgänge

Bereits die in Abb. 5 wiedergegebenen Registrierkurven lassen klar verschiedene Steigungen der Kurven beim Ein- und Ausschalten der Belichtung erkennen. Ihre Größe hängt von der Bestrahlungsstärke  $B$  ab. Noch deutlicher zeigt das Abb. 10, die eine direkte Umzeichnung von Aufnahmen mit dem Kathodenstrahloszillographen ist. Die in dieser Abbildung eingetragenen Tangenten lassen außerdem den Unterschied zwischen den Steigungen beim Ein- und Ausschalten der Belichtung für ein und dieselbe Kurve klar hervortreten.

Die quantitative Untersuchung des Stromanstiegs  $(di/dt)_1$  bei verschiedenen Dunkel-

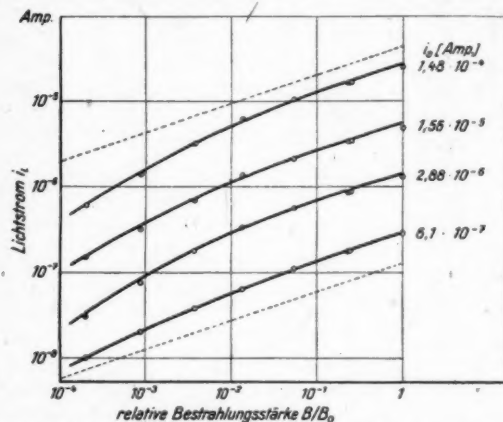


Abb. 8. Zusammenhang zwischen dem stationären Wert des lichtelektrischen Stromes und der Bestrahlungsstärke bei verschiedenem Dunkelstrom

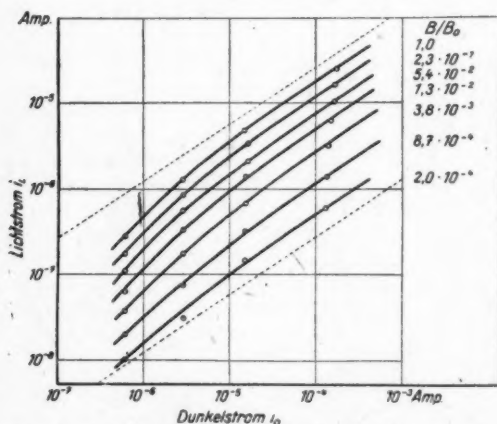


Abb. 9. Zusammenhang zwischen dem stationären Wert des lichtelektrischen Stromes und dem Dunkelstrom bei verschiedener Bestrahlungsstärke

ström  
zeigt,  
B im  
Abb.  
von  
schie  
Dana  
hang  
den A

Ein  
Strom  
Im G  
auf d  
aufge  
physi  
abfall  
strahl  
zweck  
rigen  
Gl. (1  
die A  
die M  
der S  
Forme

Amp  
sec  
10^-2  
10^-3  
10^-4  
10^-5  
10^-6  
10^-7  
10^-8  
10^-9  
10^-10  
10^-11  
10^-12  
10^-13  
10^-14  
10^-15  
10^-16  
10^-17  
10^-18  
10^-19  
10^-20  
10^-21  
10^-22  
10^-23  
10^-24  
10^-25  
10^-26  
10^-27  
10^-28  
10^-29  
10^-30  
10^-31  
10^-32  
10^-33  
10^-34  
10^-35  
10^-36  
10^-37  
10^-38  
10^-39  
10^-40  
10^-41  
10^-42  
10^-43  
10^-44  
10^-45  
10^-46  
10^-47  
10^-48  
10^-49  
10^-50  
10^-51  
10^-52  
10^-53  
10^-54  
10^-55  
10^-56  
10^-57  
10^-58  
10^-59  
10^-60  
10^-61  
10^-62  
10^-63  
10^-64  
10^-65  
10^-66  
10^-67  
10^-68  
10^-69  
10^-70  
10^-71  
10^-72  
10^-73  
10^-74  
10^-75  
10^-76  
10^-77  
10^-78  
10^-79  
10^-80  
10^-81  
10^-82  
10^-83  
10^-84  
10^-85  
10^-86  
10^-87  
10^-88  
10^-89  
10^-90  
10^-91  
10^-92  
10^-93  
10^-94  
10^-95  
10^-96  
10^-97  
10^-98  
10^-99  
10^-100  
10^-101  
10^-102  
10^-103  
10^-104  
10^-105  
10^-106  
10^-107  
10^-108  
10^-109  
10^-110  
10^-111  
10^-112  
10^-113  
10^-114  
10^-115  
10^-116  
10^-117  
10^-118  
10^-119  
10^-120  
10^-121  
10^-122  
10^-123  
10^-124  
10^-125  
10^-126  
10^-127  
10^-128  
10^-129  
10^-130  
10^-131  
10^-132  
10^-133  
10^-134  
10^-135  
10^-136  
10^-137  
10^-138  
10^-139  
10^-140  
10^-141  
10^-142  
10^-143  
10^-144  
10^-145  
10^-146  
10^-147  
10^-148  
10^-149  
10^-150  
10^-151  
10^-152  
10^-153  
10^-154  
10^-155  
10^-156  
10^-157  
10^-158  
10^-159  
10^-160  
10^-161  
10^-162  
10^-163  
10^-164  
10^-165  
10^-166  
10^-167  
10^-168  
10^-169  
10^-170  
10^-171  
10^-172  
10^-173  
10^-174  
10^-175  
10^-176  
10^-177  
10^-178  
10^-179  
10^-180  
10^-181  
10^-182  
10^-183  
10^-184  
10^-185  
10^-186  
10^-187  
10^-188  
10^-189  
10^-190  
10^-191  
10^-192  
10^-193  
10^-194  
10^-195  
10^-196  
10^-197  
10^-198  
10^-199  
10^-200  
10^-201  
10^-202  
10^-203  
10^-204  
10^-205  
10^-206  
10^-207  
10^-208  
10^-209  
10^-210  
10^-211  
10^-212  
10^-213  
10^-214  
10^-215  
10^-216  
10^-217  
10^-218  
10^-219  
10^-220  
10^-221  
10^-222  
10^-223  
10^-224  
10^-225  
10^-226  
10^-227  
10^-228  
10^-229  
10^-230  
10^-231  
10^-232  
10^-233  
10^-234  
10^-235  
10^-236  
10^-237  
10^-238  
10^-239  
10^-240  
10^-241  
10^-242  
10^-243  
10^-244  
10^-245  
10^-246  
10^-247  
10^-248  
10^-249  
10^-250  
10^-251  
10^-252  
10^-253  
10^-254  
10^-255  
10^-256  
10^-257  
10^-258  
10^-259  
10^-260  
10^-261  
10^-262  
10^-263  
10^-264  
10^-265  
10^-266  
10^-267  
10^-268  
10^-269  
10^-270  
10^-271  
10^-272  
10^-273  
10^-274  
10^-275  
10^-276  
10^-277  
10^-278  
10^-279  
10^-280  
10^-281  
10^-282  
10^-283  
10^-284  
10^-285  
10^-286  
10^-287  
10^-288  
10^-289  
10^-290  
10^-291  
10^-292  
10^-293  
10^-294  
10^-295  
10^-296  
10^-297  
10^-298  
10^-299  
10^-300  
10^-301  
10^-302  
10^-303  
10^-304  
10^-305  
10^-306  
10^-307  
10^-308  
10^-309  
10^-310  
10^-311  
10^-312  
10^-313  
10^-314  
10^-315  
10^-316  
10^-317  
10^-318  
10^-319  
10^-320  
10^-321  
10^-322  
10^-323  
10^-324  
10^-325  
10^-326  
10^-327  
10^-328  
10^-329  
10^-330  
10^-331  
10^-332  
10^-333  
10^-334  
10^-335  
10^-336  
10^-337  
10^-338  
10^-339  
10^-340  
10^-341  
10^-342  
10^-343  
10^-344  
10^-345  
10^-346  
10^-347  
10^-348  
10^-349  
10^-350  
10^-351  
10^-352  
10^-353  
10^-354  
10^-355  
10^-356  
10^-357  
10^-358  
10^-359  
10^-360  
10^-361  
10^-362  
10^-363  
10^-364  
10^-365  
10^-366  
10^-367  
10^-368  
10^-369  
10^-370  
10^-371  
10^-372  
10^-373  
10^-374  
10^-375  
10^-376  
10^-377  
10^-378  
10^-379  
10^-380  
10^-381  
10^-382  
10^-383  
10^-384  
10^-385  
10^-386  
10^-387  
10^-388  
10^-389  
10^-390  
10^-391  
10^-392  
10^-393  
10^-394  
10^-395  
10^-396  
10^-397  
10^-398  
10^-399  
10^-400  
10^-401  
10^-402  
10^-403  
10^-404  
10^-405  
10^-406  
10^-407  
10^-408  
10^-409  
10^-410  
10^-411  
10^-412  
10^-413  
10^-414  
10^-415  
10^-416  
10^-417  
10^-418  
10^-419  
10^-420  
10^-421  
10^-422  
10^-423  
10^-424  
10^-425  
10^-426  
10^-427  
10^-428  
10^-429  
10^-430  
10^-431  
10^-432  
10^-433  
10^-434  
10^-435  
10^-436  
10^-437  
10^-438  
10^-439  
10^-440  
10^-441  
10^-442  
10^-443  
10^-444  
10^-445  
10^-446  
10^-447  
10^-448  
10^-449  
10^-450  
10^-451  
10^-452  
10^-453  
10^-454  
10^-455  
10^-456  
10^-457  
10^-458  
10^-459  
10^-460  
10^-461  
10^-462  
10^-463  
10^-464  
10^-465  
10^-466  
10^-467  
10^-468  
10^-469  
10^-470  
10^-471  
10^-472  
10^-473  
10^-474  
10^-475  
10^-476  
10^-477  
10^-478  
10^-479  
10^-480  
10^-481  
10^-482  
10^-483  
10^-484  
10^-485  
10^-486  
10^-487  
10^-488  
10^-489  
10^-490  
10^-491  
10^-492  
10^-493  
10^-494  
10^-495  
10^-496  
10^-497  
10^-498  
10^-499  
10^-500  
10^-501  
10^-502  
10^-503  
10^-504  
10^-505  
10^-506  
10^-507  
10^-508  
10^-509  
10^-510  
10^-511  
10^-512  
10^-513  
10^-514  
10^-515  
10^-516  
10^-517  
10^-518  
10^-519  
10^-520  
10^-521  
10^-522  
10^-523  
10^-524  
10^-525  
10^-526  
10^-527  
10^-528  
10^-529  
10^-530  
10^-531  
10^-532  
10^-533  
10^-534  
10^-535  
10^-536  
10^-537  
10^-538  
10^-539  
10^-540  
10^-541  
10^-542  
10^-543  
10^-544  
10^-545  
10^-546  
10^-547  
10^-548  
10^-549  
10^-550  
10^-551  
10^-552  
10^-553  
10^-554  
10^-555  
10^-556  
10^-557  
10^-558  
10^-559  
10^-560  
10^-561  
10^-562  
10^-563  
10^-564  
10^-565  
10^-566  
10^-567  
10^-568  
10^-569  
10^-570  
10^-571  
10^-572  
10^-573  
10^-574  
10^-575  
10^-576  
10^-577  
10^-578  
10^-579  
10^-580  
10^-581  
10^-582  
10^-583  
10^-584  
10^-585  
10^-586  
10^-587  
10^-588  
10^-589  
10^-590  
10^-591  
10^-592  
10^-593  
10^-594  
10^-595  
10^-596  
10^-597  
10^-598  
10^-599  
10^-600  
10^-601  
10^-602  
10^-603  
10^-604  
10^-605  
10^-606  
10^-607  
10^-608  
10^-609  
10^-610  
10^-611  
10^-612  
10^-613  
10^-614  
10^-615  
10^-616  
10^-617  
10^-618  
10^-619  
10^-620  
10^-621  
10^-622  
10^-623  
10^-624  
10^-625  
10^-626  
10^-627  
10^-628  
10^-629  
10^-630  
10^-631  
10^-632  
10^-633  
10^-634  
10^-635  
10^-636  
10^-637  
10^-638  
10^-639  
10^-640  
10^-641  
10^-642  
10^-643  
10^-644  
10^-645  
10^-646  
10^-647  
10^-648  
10^-649  
10^-650  
10^-651  
10^-652  
10^-653  
10^-654  
10^-655  
10^-656  
10^-657  
10^-658  
10^-659  
10^-660  
10^-661  
10^-662  
10^-663  
10^-664  
10^-665  
10^-666  
10^-667  
10^-668  
10^-669  
10^-670  
10^-671  
10^-672  
10^-673  
10^-674  
10^-675  
10^-676  
10^-677  
10^-678  
10^-679  
10^-680  
10^-681  
10^-682  
10^-683  
10^-684  
10^-685  
10^-686  
10^-687  
10^-688  
10^-689  
10^-690  
10^-691  
10^-692  
10^-693  
10^-694  
10^-695  
10^-696  
10^-697  
10^-698  
10^-699  
10^-700  
10^-701  
10^-702  
10^-703  
10^-704  
10^-705  
10^-706  
10^-707  
10^-708  
10^-709  
10^-710  
10^-711  
10^-712  
10^-713  
10^-714  
10^-715  
10^-716  
10^-717  
10^-718  
10^-719  
10^-720  
10^-721  
10^-722  
10^-723  
10^-724  
10^-725  
10^-726  
10^-727  
10^-728  
10^-729  
10^-730  
10^-731  
10^-732  
10^-733  
10^-734  
10^-735  
10^-736  
10^-737  
10^-738  
10^-739  
10^-740  
10^-741  
10^-742  
10^-743  
10^-744  
10^-745  
10^-746  
10^-747  
10^-748  
10^-749  
10^-750  
10^-751  
10^-752  
10^-753  
10^-754  
10^-755  
10^-756  
10^-757  
10^-758  
10^-759  
10^-760  
10^-761  
10^-762  
10^-763  
10^-764  
10^-765  
10^-766  
10^-767  
10^-768  
10^-769  
10^-770  
10^-771  
10^-772  
10^-773  
10^-774  
10^-775  
10^-776  
10^-777  
10^-778  
10^-779  
10^-780  
10^-781  
10^-782  
10^-783  
10^-784  
10^-785  
10^-786  
10^-787  
10^-788  
10^-789  
10^-790  
10^-791  
10^-792  
10^-793  
10^-794  
10^-795  
10^-796  
10^-797  
10^-798  
10^-799  
10^-800  
10^-801  
10^-802  
10^-803  
10^-804  
10^-805  
10^-806  
10^-807  
10^-808  
10^-809  
10^-810  
10^-811  
10^-812  
10^-813  
10^-814  
10^-815  
10^-816  
10^-817  
10^-818  
10^-819  
10^-820  
10^-821  
10^-822  
10^-823  
10^-824  
10^-825  
10^-826  
10^-827  
10^-828  
10^-829  
10^-830  
10^-831  
10^-832  
10^-833  
10^-834  
10^-835  
10^-836  
10^-837  
10^-838  
10^-839  
10^-840  
10^-841  
10^-842  
10^-843  
10^-844  
10^-845  
10^-846  
10^-847  
10^-848  
10^-849  
10^-850  
10^-851  
10^-852  
10^-853  
10^-854  
10^-855  
10^-856  
10^-857  
10^-858  
10^-859  
10^-860  
10^-861  
10^-862  
10^-863  
10^-864  
10^-865  
10^-866  
10^-867  
10^-868  
10^-869  
10^-870  
10^-871  
10^-872  
10^-873  
10^-874  
10^-875  
10^-876  
10^-877  
10^-878  
10^-879  
10^-880  
10^-881  
10^-882  
10^-883  
10^-884  
10^-885  
10^-886  
10^-887  
10^-888  
10^-889  
10^-890  
10^-891  
10^-892  
10^-893  
10^-894  
10^-895  
10^-896  
10^-897  
10^-898  
10^-899  
10^-900  
10^-901  
10^-902  
10^-903  
10^-904  
10^-905  
10^-906  
10^-907  
10^-908  
10^-909  
10^-910  
10^-911  
10^-912  
10^-913  
10^-914  
10^-915  
10^-916  
10^-917  
10^-918  
10^-919  
10^-920  
10^-921  
10^-922  
10^-923  
10^-924  
10^-925  
10^-926  
10^-927  
10^-928  
10^-929  
10^-930  
10^-931  
10^-932  
10^-933  
10^-934  
10^-935  
10^-936  
10^-937  
10^-938  
10^-939  
10^-940  
10^-941  
10^-942  
10^-943  
10^-944  
10^-945  
10^-946  
10^-947  
10^-948  
10^-949  
10^-950  
10^-951  
10^-952  
10^-953  
10^-954  
10^-955  
10^-956  
10^-957  
10^-958  
10^-959  
10^-960  
10^-961  
10^-962  
10^-963  
10^-964  
10^-965  
10^-966  
10^-967  
10^-968  
10^-969  
10^-970  
10^-971  
10^-972  
10^-973  
10^-974  
10^-975  
10^-976  
10^-977  
10^-978  
10^-979  
10^-980  
10^-981  
10^-982  
10^-983  
10^-984  
10^-985  
10^-986  
10^-987  
10^-988  
10^-989  
10^-990  
10^-991  
10^-992  
10^-993  
10^-994  
10^-995  
10^-996  
10^-997  
10^-998  
10^-999  
10^-1000  
10^-1001  
10^-1002  
10^-1003  
10^-1004  
10^-1005  
10^-1006  
10^-1007  
10^-1008  
10^-1009  
10^-1010  
10^-1011  
10^-1012  
10^-1013  
10^-1014  
10^-1015  
10^-1016  
10^-1017  
10^-1018  
10^-1019  
10^-1020  
10^-1021  
10^-1022  
10^-1023  
10^-1024  
10^-1025  
10^-1026  
10^-1027  
10^-1028  
10^-1029  
10^-1030  
10^-1031  
10^-1032  
10^-1033  
10^-1034  
10^-1035  
10^-1036  
10^-1037  
10^-1038  
10^-1039  
10^-1040  
10^-1041  
10^-1042  
10^-1043  
10^-1044  
10^-1045  
10^-1046  
10^-1047  
10^-1048  
10^-1049  
10^-1050  
10^-1051  
10^-1052  
10^-1053  
10^-1054  
10^-1055  
10^-1056  
10^-1057  
10^-1058  
10^-1059  
10^-1060  
10^-1061  
10^-1062  
10^-1063  
10^-1064  
10^-1065  
10^-1066  
10^-1067  
10^-1068  
10^-1069  
10^-1070  
10^-1071  
10^-1072  
10^-1073  
10^-1074  
10^-1075  
10^-1076  
10^-1077  
10^-1078  
10^-1079  
10^-1080  
10^-1081  
10^-1082  
10^-1083  
10^-1084  
10^-1085  
10^-1086  
10^-1087  
10^-1088  
10^-1089  
10^-1090  
10^-1091  
10^-1092  
10^-1093  
10^-1094  
10^-1095  
10^-1096  
10^-1097  
10^-1098  
10^-1099  
10^-1100  
10^-1101  
10^-1102  
10^-1103  
10^-1104  
10^-1105  
10^-1106  
10^-1107  
10^-1108  
10^-1109  
10^-1110  
10^-1111  
10^-1112  
10^-1113  
10^-1114  
10^-1115  
10^-1116  
10^-1117  
10^-1118  
10^-1119  
10^-1120  
10^-1121  
10^-1122  
10^-1123  
10^-1124  
10^-1125  
10^-1126  
10^-1127  
10^-1128  
10^-1129  
10^-1130  
10^-1131  
10^-1132  
10^-1133  
10^-1134  
10^-1135  
10^-1136  
10^-1137  
10^-1138  
10^-1139  
10^-1140  
10^-1141  
10^-1142  
10^-1143  
10^-1144  
10^-1145  
10^-1146  
10^-1147  
10^-1148  
10^-1149  
10^-1150  
10^-1151  
10^-1152  
10^-1153  
10^-1154  
10^-1155  
10^-1156  
10^-1157  
10^-1158  
10^-1159  
10^-1160  
10^-1161  
10^-1162  
10^-1163  
10^-1164  
10^-1165  
10^-1166  
10^-1167  
10^-1168  
10^-1169  
10^-1170  
10^-1171  
10^-1172  
10^-1173  
10^-1174  
10^-1175  
10^-1176  
10^-1177  
10^-1178  
10^-1179  
10^-1180  
10^-1181  
10^-1182  
10^-1183  
10^-1184  
10^-1185  
10^-1186  
10^-1187  
10^-1188  
10^-1189  
10^-1190  
10^-1191  
10^-1192  
10^-1193  
10^-1194  
10^-1195  
10^-1196  
10^-1197  
10^-1198  
10^-1199  
10^-1200  
10^-1201  
10^-1202  
10^-1203  
10^-1204  
10^-1205  
10^-1206  
10^-1207  
10^-1208  
10^-1209  
10^-1210  
10^-1211  
10^-1212  
10^-1213  
10^-1214  
10^-1215  
10^-1216  
10^-1217  
10^-1218  
10^-1219  
10^-1220  
10^-1221  
10^-1222  
10^-1223  
10^-1224  
10^-1225  
10^-1226  
10^-1227  
10^-1228  
10^-1229  
10^-1230  
10^-1231  
10^-1232  
10^-1233  
10^-1234  
10^-1235  
10^-1236  
10^-1237  
10^-1238  
10^-1239  
10^-1240  
10^-1241  
10^-1242  
10^-1243  
10^-1244  
10^-1245  
10^-1246  
10^-1247  
10^-1248  
10^-1249  
10^-1250  
10^-1251  
10^-1252  
10^-1253  
10^-1254  
10^-1255  
10^-1256  
10^-1257  
10^-1258  
10^-1259  
10^-1260  
10^-1261  
10^-1262  
10^-1263  
10^-1264  
10^-1265  
10^-1266  
10^-1267  
10^-1268  
10^-1269  
10^-1270  
10^-1271  
10^-1272  
10^-1273  
10^-1274  
10^-1275  
10^-1276  
10^-1277  
10^-1278  
10^-1279  
10^-1280  
10^-1281  
10^-1282  
10^-1283  
10^-1284  
10^-1285  
10^-1286  
10^-1287  
10^-1288  
10^-1289  
10^-1290  
10^-1291  
10^-1292  
10^-1293  
10^-1294  
10^-1295  
10^-1296  
10^-1297  
10^-1298  
10^-1299  
10^-1300  
10^-1301  
10^-1302  
10^-1303  
10^-1304  
10^-1305  
10^-1306  
10^-1307  
10^-1308  
10^-1309  
10^-1310  
10^-1311  
10^-1312  
10^-1313  
10^-1314  
10^-1315  
10^-1316  
10^-1317  
10^-1318  
10^-1319  
10^-1320  
10^-1321  
10^-1322  
10^-1323  
10^-1324  
10^-132

strömen und Bestrahlungsstärken zeigt, daß Änderungen von  $i_0$  und  $B$  im gleichen Sinne wirken. In Abb. 11 ist  $(di/dt)_1$  als Funktion von  $i_0 \cdot B/B_0$  für eine Reihe verschiedener Schichten aufgetragen. Danach läßt sich dieser Zusammenhang mathematisch darstellen durch den Ausdruck

$$(di/dt)_1 = \text{const} \cdot i_0 \cdot B. \quad (2)$$

Eine analoge Darstellung für den Stromabfall  $(di/dt)_2$  zeigt Abb. 12. Im Gegensatz zu Abb. 11 ist jedoch auf der Abszisse der Ausdruck  $i_L^2/i_0$  aufgetragen, da für eine sinnvolle physikalische Behandlung des Stromabfalls nach Ausschalten der Bestrahlung ( $B=0$ ) diese Größen zweckmäßiger erscheinen. Im übrigen ist im Gültigkeitsbereich der Gl. (1)  $i_L^2/i_0 = \text{const} \cdot i_0 \cdot B$ . Wie die Abbildung zeigt, liegen diesmal die Meßpunkte auf Geraden mit der Steigung  $2/3$ , d. h. die analytische Formel lautet

$$(di/dt)_2 = \text{const} \cdot i_L^2/i_0. \quad (3)$$

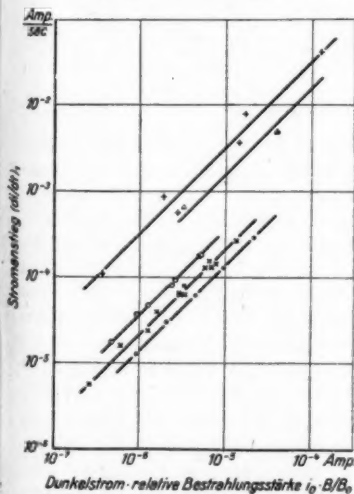


Abb. 11. Anstieg der lichtelektrischen Ströme in Abhängigkeit von Dunkelstrom und Bestrahlungsstärke

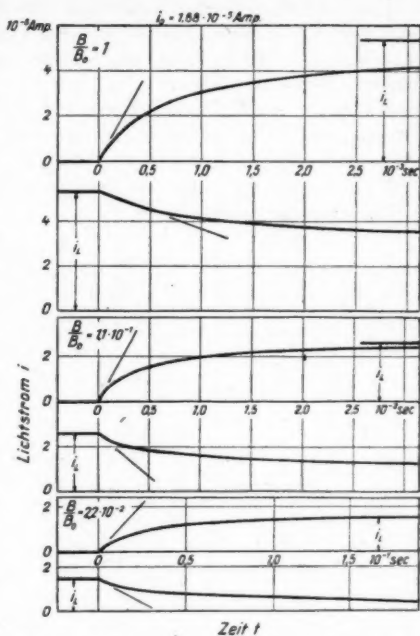


Abb. 10. Umzeichnungen von Oszillographenkurven des Anstiegs und Abfalls lichtelektrischer Ströme bei verschiedener Bestrahlungsstärke

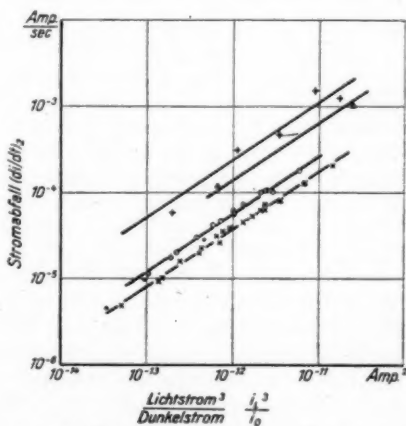


Abb. 12. Abfall der lichtelektrischen Ströme in Abhängigkeit vom Dunkelstrom und vom stationären Wert des lichtelektrischen Stromes

Das Verhältnis beider Steigungen  $V = (di/dt)_1 / (di/dt)_2$  ist stets größer als 1. Sein Wert hängt entscheidend von dem Verhältnis  $i_L/i_0$  ab. Für  $i_L \ll i_0$  wird  $V$  praktisch = 1. Mit wachsendem  $i_L/i_0$  wächst auch  $V$  und wird bei hinreichend großem  $i_L$  etwa proportional  $i_L/i_0$ . Für eine quantitative Bestimmung der Abhängigkeit reicht die Meßgenauigkeit jedoch nicht aus. Die größten einwandfrei gemessenen Werte liegen bei  $V = 5,5$ .

Zum Schluß dieses Abschnittes bringt Tabelle 2 für eine einzelne Meßreihe eine Zusammenstellung der gemessenen Größen mit den nach Gl. (1), (2) und (3) berechneten Konstanten.

Tabelle 2  
 $B_0 = 16 \text{ Watt/m}^2$ ,  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bestrahlungsstärke $B/B_0$	Dunkelstrom $i_0$ , $10^{-5}$ Amp.	Lichtstrom $i_L$ , $10^{-6}$ Amp.	Stromanstieg $(di/dt)_1$ , $10^{-5}$ Amp/sec	Stromabfall $(di/dt)_2$ , $10^{-5}$ Amp/sec	$(di/dt)_1$ $(di/dt)_2$	$i_0^2 \cdot B/B_0$ , $10^{-5}$ Amp.	$(di/dt)_1$ , $i_0 \cdot B/B_0$ , sec $^{-1}$	$(di/dt)_2$ , $i_0^2 \cdot i_L^{-1}$ , $10^3$ Amp. $^{-1}$ sec $^{-1}$	$i_0 \cdot (di/dt)_1$ $i_L \cdot (di/dt)_2$
1	2,14	3,8	28,6	10,8	2,65	1,2	1,3	5,8	15
0,5	1,92	2,8	12,9	5,5	2,35	1,2	1,3	5,1	16
0,25	1,79	2,1	6,2	2,8	2,2	1,2	1,4	4,4	20
0,125	1,62	1,5	3,0	—	—	1,0	1,5	—	—
0,061	1,50	1,2	1,2	0,95	1,25	1,3	1,3	4,0	15
0,023	1,44	0,75	0,48	0,44	1,1	0,9	1,4	4,6	19
Mittelwerte:						1,1	1,4	5,0	17

### 5. Ergänzende Einzelheiten

Im Hinblick auf die Frage nach dem elektrischen und optischen Verhalten des ZnO müssen und sollen außer den bis jetzt mitgeteilten Messungen noch eine Reihe anderer Fragen quantitativ untersucht werden, von denen wir nur die spektrale Abhängigkeit der lichtelektrischen Wirkung, ihre Temperaturabhängigkeit und ihren Zusammenhang mit der Lumineszenz erwähnen. Die Vorversuche zur Bestimmung der spektralen Verteilung zeigen für die stationären lichtelektrischen Ströme  $i_L$ , bezogen auf gleiche auffallende Bestrahlungsstärke mit Hilfe von Gl. (1), ein starkes Anwachsen zum ultravioletten Spektralgebiet, offenbar mit einem Maximum bei etwa  $334 \text{ m}\mu$ . Die in dieser Arbeit für Bestrahlung mit der Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$  beschriebenen Zusammenhänge scheinen im wesentlichen auch für Bestrahlungen mit anderen Wellenlängen zu gelten.

Für die anderen Fragenkomplexe liegen nur orientierende Messungen vor, so daß auf eine Besprechung verzichtet werden soll. Dagegen muß noch auf eine Erscheinung eingegangen werden, die bereits bei den bisherigen Versuchen deutlich und mehr oder weniger störend hervortrat. Nach Erreichen des stationären lichtelektrischen Stromes  $i_L$  zeigt sich stets ein langsames weiteres Ansteigen des Stromes. Dieser Anstieg ist mindestens näherungsweise unabhängig von der

Größe des jeweils vorhandenen Dunkelstroms und nur abhängig von der Bestrahlungsstärke, mit der er anwächst. Er ist daher bei hohen Dunkelströmen und dementsprechend großen lichtelektrischen Strömen kaum merkbar, während er bei kleinen Dunkelströmen und denselben großen Bestrahlungsstärken nicht zu übersehen ist. Nach Abschalten der Lichteinstrahlung erfolgt dann, außer dem bereits bekannten Stromabfall, zusätzlich ein weiteres sehr langsames Absinken des Stromes auf den ursprünglichen Wert des Dunkelstromes. Nach längerer Lichteinstrahlung bleibt jedoch eine dauernde Erhöhung des Dunkelstroms zurück. In Übereinstimmung hiermit läßt sich in einer noch nicht mit Elektronen bestrahlten Schicht mit unmeßbarer Leitfähigkeit lediglich durch längere Lichteinstrahlung im Hochvakuum eine dauernde „Dunkelleitfähigkeit“ erzeugen, die sich, ebenso wie die durch Elektronenbeschuß erzeugte, durch Sauerstoffeinwirkung wieder beseitigen läßt. So lange sie vorhanden ist, ergibt kurzzeitige Lichteinstrahlung die im vorigen Abschnitt ausführlich beschriebenen Erscheinungen. Die spektrale Verteilung dieser langsamen Leitfähigkeitserhöhung durch Lichteinstrahlung, reduziert auf gleiche Bestrahlungsstärken, zeigt einen starken Anstieg nach kurzen Wellenlängen.

### Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit wiedergegebenen Ergebnisse sind hier absichtlich ohne jede Deutung gelassen. Eine solche bringt die folgende Arbeit. In dieser beschränken wir uns vollkommen auf die Tatsachen. Diese lauten in kurzer Zusammenfassung:

1. Dünne Schichten aus ZnO zeigen infolge einer Bestrahlung mit Elektronen im Hochvakuum eine anhaltende Leitfähigkeitssteigerung um viele Zehnerpotenzen.

2. Durch Einwirkung von Sauerstoff auf bestrahlte Schichten bei Zimmertemperatur läßt sich der Ausgangszustand der Leitfähigkeit wieder herstellen. Dabei werden andere Parameter, die das elektrische Verhalten des ZnO mitbestimmen, offenbar nicht geändert.

3. Dünne ZnO-Schichten mit Dunkelleitfähigkeit zeigen bei Bestrahlung mit violettem oder ultravioletttem Licht reversible Leitfähigkeitssteigerungen. Der infolge der Leitfähigkeitssteigerung fließende stationäre lichtelektrische Strom  $i_L$  hängt vom Dunkelstrom  $i_0$  und der Bestrahlungsstärke  $B$  ab nach der Gleichung

$$i_L^2 = \text{const} \cdot i_0^2 \cdot B.$$

Stromanstieg und Stromabfall beim Ein- bzw. Ausschalten der Belichtung lassen sich darstellen durch

$$(di/dt)_1 = \text{const} \cdot i_0 B,$$

$$(di/dt)_2 = \text{const} \cdot i_L^2 / i_0^2.$$

4. Langdauernde Lichteinstrahlung in Schichten mit unmeßbarer Leitfähigkeit führt im Hochvakuum, wie eine Elektronenbestrahlung, zu einer Leitfähigkeitserhöhung, die nur durch Sauerstoffeinwirkung beseitigt werden kann. Dieser Prozeß überlagert sich den unter 3 genannten Leitfähigkeitsänderungen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1948.)

# **Eine quantitative Deutung der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit von Zinkoxyd auf Grund des Massenwirkungsgesetzes**

Von E. Mollwo und F. Stöckmann

(Mit 7 Abbildungen)

## **Inhaltsübersicht**

Diese Arbeit versucht, die in den vorhergehenden Arbeiten mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten über die elektrische und lichtelektrische Leitung von ZnO quantitativ zu deuten. Es wird angenommen, daß bei Zimmertemperatur leitendes ZnO stöchiometrisch überschüssiges Zn enthält. Dieses dissoziiert thermisch in  $\text{Zn}^+$  und ein Elektron. Durch Lichtabsorption wird vom  $\text{Zn}^+$  ein weiteres Elektron abgespalten. Auf beide Reaktionen werden das Massenwirkungsgesetz sowie die Gesetze der chemischen Reaktionskinetik angewandt und dadurch Beziehungen für die Konzentration von freien Elektronen erhalten, die die Beobachtungen richtig wiedergeben.

## **1. Einleitung**

In den beiden vorhergehenden Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir eine Reihe neuer Beobachtungen und Gesetzmäßigkeiten über das elektrische und optische Verhalten des Zinkoxyds mitgeteilt. Die Gründe, die uns zur systematischen Untersuchung eines reinen Elektronenleiters veranlaßt haben, haben wir am Anfang der ersten Arbeit ausführlich dargelegt. Es war vor allem die Tatsache, daß die quantitative Behandlung der lichtelektrischen Erscheinungen in einem Mischleiter, wie etwa den Alkalihalogeniden<sup>2)</sup>, infolge von örtlichen Konzentrationsverschiebungen der Ladungsträger sehr viel komplizierter ist, als in einem reinen Elektronenleiter. Dagegen ist es uns gelungen, bei dem bei Zimmertemperatur praktisch rein elektronisch leitenden ZnO durch einige naheliegenden Annahmen alle in den vorhergehenden Arbeiten mitgeteilten Beobachtungen lückenlos zu deuten. Dieses ist unseres Wissens der erste Fall, in dem z. B. die quantitative Behandlung nichtstationärer lichtelektrischer Ströme überhaupt gelungen ist. Obwohl die experimentellen Untersuchungen und unsere Deutungsversuche in steter Wechselwirkung miteinander ausgeführt wurden, bringen wir in der vorliegenden Arbeit unsere Deutung getrennt von den experimentellen Ergebnissen, da diese auf jeden Fall auch unabhängig von allen theoretischen Vorstellungen ihre Gültigkeit behalten.

<sup>1)</sup> E. Mollwo u. F. Stöckmann, Ann. Physik (6) 3, 223 (1948); E. Mollwo, Ann. Physik (6) 3, 230 (1948), im Folgenden zitiert als I und II.

<sup>2)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Physik 108, 55 (1937); 112, 252 (1939); R. W. Pohl u. F. Stöckmann, Ann. Physik (6) 1, 275 (1947).



Es ist seit einigen Jahren üblich, bei der Beschreibung von elektrischen Leitungsvorgängen in festen Körpern das aus wellenmechanischen Vorstellungen folgende Bändermodell zu benutzen. Wir schließen uns in der vorliegenden Arbeit diesem Brauch nicht an:

1. weil wir uns in dieser Arbeit vor allem mit Konzentrationen von Ladungsträgern und nicht mit energetischen Fragen beschäftigen, für die das Bändermodell besonders zweckmäßig ist (vgl. 7.),

2. weil wir die im ZnO auftretenden Störniveaus chemisch identifiziert haben und daher die qualitative Veranschaulichung im Niveauschema entbehren können.

3. weil die Verbesserung der Rechnung durch wellenmechanische Verfahren als höhere Näherung uninteressant ist, so lange man die erste Näherung nicht kennt, die sich aus der klassischen Rechnung ergibt.

Wir werden daher im folgenden ausschließlich klassische Gesetzmäßigkeiten aus der physikalischen Chemie zur Deutung der lichtelektrischen Erscheinungen im ZnO heranziehen. Im einzelnen bringen wir in 2. eine Zusammenstellung der experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten, sowie der Voraussetzungen für unsere Rechnung. In 3. folgt dann die quantitative Behandlung der stationären und in 4. und 5. der nichtstationären Ströme. Schließlich enthält 6. die Besprechung verschiedener sonstiger Beobachtungen und 7. eine qualitative Beschreibung der Beobachtungen mit Hilfe des Bändermodells sowie eine ausführlichere Begründung für unseren Verzicht auf wellenmechanische Rechnungen.

## 2. Aufgabenstellung und Voraussetzungen

Wir stellen zunächst die in II mitgeteilten experimentell gefundenen Gesetze zusammen, die sich aus unserer Theorie ebenfalls ergeben sollen. Es sei  $i_0$  der Dunkelstrom,  $i_L$  der lichtelektrische Strom,  $B$  die Bestrahlungsstärke. Dann gilt

1. für die stationären Ströme

$$i_L^2 = \text{const} \cdot i_0^2 B, \quad (1)$$

2. für den Stromanstieg beim Einschalten der Belichtung,

$$(di/dt)_1 = \text{const} \cdot i_0 B, \quad (2)$$

3. für den Stromabfall nach Ausschalten der Belichtung

$$(di/dt)_2 = \text{const} \cdot i_L^2/i_0^2, \quad (3)$$

4. für das Verhältnis beider Steigungen

$$V = \text{const} \cdot i_L/i_0. \quad (4)$$

Gl. (4) ist, wie sich leicht zeigen läßt, eine notwendige Folge der Gl. (1) bis (3).

Außer diesen, durch einfache Formeln darstellbaren Gesetzen, soll auch der gesamte zeitliche Verlauf des Stromes nach Ein- und Ausschalten der Belichtung dargestellt werden.

In unserer Rechnung betrachten wir alle beobachteten Ströme  $i$  als Maß für die Konzentration von „freien“ Elektronen  $e$ , die sich wie die Elektronen in einem Metall durch das ZnO-Gitter bewegen können. Dann ist

$$i = e \cdot \varepsilon \cdot v \cdot \mathcal{E} \cdot q. \quad (5)$$

$q$  = Querschnitt der Strombahn,  $\varepsilon$  = Elektronenladung,  $v$  = Elektronenbeweglichkeit,  $\mathcal{E}$  = Feldstärke.

Wir nehmen zunächst an, daß der Querschnitt der Strombahn und die Elektronenbeweglichkeit innerhalb einer Meßreihe für alle beobachteten Ströme den gleichen Wert haben. Dann wird bei konstant gehaltener Feldstärke der Strom  $i$  allein proportional der Elektronenkonzentration  $e$ , d. h.  $i = \alpha \cdot e$ . Unsere Aufgabe reduziert sich dadurch darauf, Gesetzmäßigkeiten für die Elektronenkonzentration zu finden, die die Beobachtungen richtig wiedergeben.

Wir setzen ferner voraus, daß alle untersuchten Schichten einen stöchiometrischen Überschuß von neutralem Zn enthalten, solange eine elektrische Dunkel-leitfähigkeit vorhanden ist. In dicken Schichten, wie sie in I benutzt wurden, konnte er chemisch nachgewiesen werden, in den dünnen Schichten der II. Arbeit wurde er erst während der Messungen durch die Elektronenbestrahlung hergestellt, die erfahrungsgemäß einer Reduktion gleichwertig ist. Der abgeschiedene Sauerstoff wurde abgepumpt.

Ein direkter chemischer Nachweis des Zn war in diesen Fällen nicht möglich. Die Tatsache, daß Spuren von Sauerstoff die durch die Elektronenbestrahlung geschaffene Leitfähigkeit wieder beseitigen, dürfte die Annahme jedoch auch für diese Fälle hinreichend rechtfertigen.

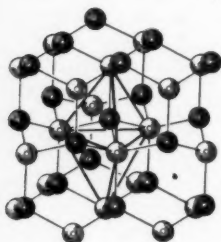


Abb. 1. Zur Lage der Zwischengitterplätze im ZnO-Gitter (Wurtzit-Typ)

Das überschüssige Zn wird im ZnO-Gitter auf Zwischengitterplätzen eingebaut. In dem im Wurtzit-Typ kristallisierenden ZnO sind genügend freie Plätze vorhanden: Jedes  $\text{Zn}^{++}$ -Ion sitzt in der Mitte eines  $\text{O}^{--}$ -Tetraeders und umgekehrt. Bei der Zusammenfügung zum Gitter bleibt dabei jedes zweite Tetraeder in seinem Inneren unbesetzt und kann daher einen gitterfremden Baustein aufnehmen (Abb. 1).

Alle Beobachtungen lassen sich nun widerspruchsfrei deuten, wenn man annimmt, daß im ZnO drei „chemische“ Reaktionen nebeneinander ablaufen können:

1. Das im Zwischengitter eingebaute neutrale Zn dissoziiert teilweise thermisch gemäß der Reaktion



Diese Reaktion liefert freie Elektronen als Ladungsträger für den Dunkelstrom.

2. Durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge kann vom  $\text{Zn}^+$  ein zweites Elektron abgespalten werden gemäß der Reaktion



Diese Reaktion liefert weitere freie Elektronen und erklärt damit die Stromzunahme bei der Belichtung.

Diese zweite Reaktion soll jedoch nur in einer dünnen Schicht vom Querschnitt  $q_L$ , etwa an der Oberfläche, stattfinden, während die erste Reaktion in der ganzen Schicht (Querschnitt  $q_0$ ) erfolgt. Das hat zur Folge, daß das Verhältnis der Stromdichten des lichtelektrischen und des Dunkelstromes sehr viel größer ist, als das gemessene Verhältnis der Ströme, und zwar im Verhältnis  $q_0/q_L$  beider Querschnitte. Die für die Messungen benutzten Schichten waren optisch dünn (Reichweite des Lichts  $>$  Schichtdicke). Darum kann diese Annahme nicht durch eine starke Schwächung des Lichts in der Schicht erklärt werden. Sie bedeutet daher, daß nur das  $\text{Zn}^+$  an der Oberfläche der Kristallite oder sonst einer energetisch ausgezeichneten Stelle nach Lichtabsorption ein Elektron abspalten kann. Die Annahme energetisch ausgezeichneter Stellen im festen Körper, z. B. an der

Oberfläche, ist keineswegs ad hoc erfunden, sondern wird bereits in zahlreichen Arbeiten über photochemische Prozeß gemacht<sup>3)</sup>.

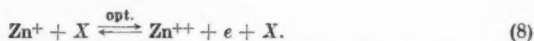
Um die Leitfähigkeitsänderungen infolge der Belichtung zu berechnen, betrachten wir einen würfelförmigen Kristalliten (Kantenlänge  $a$ ) mit der Dunkelleitfähigkeit  $\kappa_0$ . Der Dunkelstrom sei  $i_0$ . Während der Belichtung steige die Leitfähigkeit in allen sechs Oberflächenschichten in einem Bereich der Dicke  $\varepsilon a$  auf den Wert  $\kappa$ . Dann sei der Strom  $i$ . Eine einfache Rechnung ergibt für die relative Stromänderung, falls  $\varepsilon < 1$  ist,

$$\frac{i - i_0}{i_0} = 2\varepsilon \left[ 2 \left( \frac{\kappa}{\kappa_0} - 1 \right) + \left( 1 - \frac{\kappa_0}{\kappa} \right) \right].$$

Der erste Summand gibt die Leitfähigkeitserhöhung infolge der Belichtung für die 4 parallel zur Stromrichtung liegenden Würfelflächen an, der zweite die für die zwei senkrecht zur Stromrichtung liegenden. Wird  $\kappa > \kappa_0$ , eine Ausnahme, die wir im folgenden aus anderen Gründen stets machen müssen, so kann der zweite Summand vernachlässigt werden, d. h. man kann mit der einfachen Parallelschaltung von gut und schlecht leitenden Teilen der Strombahn rechnen. Im einzelnen treffen die Voraussetzungen dieser Abschätzung (würfelförmige Kristallite, gleiche Leitfähigkeitsänderungen in allen Würfelflächen) sicher nicht zu, die wesentliche Folgerung, daß bei Leitfähigkeitserhöhungen die parallel geschalteten Schichten den Gesamtstrom bestimmen, bleibt jedoch bestehen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion (6) sei groß gegen die der Reaktion (7), so daß auch bei den nichtstationären Vorgängen (6) praktisch stets im (laufenden) Gleichgewicht ist.

3. Bei der Deutung der nichtstationären Ströme in 4. und 5. erweist es sich als notwendig, über den Mechanismus der Reaktionen (7) eine weitere Annahme zu machen: Die Reaktion (7) wird durch einen chemisch noch nicht identifizierten Katalysator  $X$ , der ebenfalls photochemisch gebildet wird, in beiden Richtungen beschleunigt. Die Konzentration des Ausgangsstoffes für diese photochemische Reaktion ist proportional  $i_0^{1/2}$ , der Stoff wird bereits bei den kleinsten von uns benützten Bestrahlungsstärken in  $X$  umgewandelt, so daß seine Konzentration  $X$  ebenfalls  $i_0^{1/2}$  proportional und unabhängig von  $B$  wird. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist groß gegen die der Reaktion (7), d. h. der Katalysator ist bereits voll wirksam, lange bevor  $i$  seinen stationären Wert erreicht hat. An die Stelle der Reaktion (7) tritt dann



Die Einführung des Katalysators erscheint etwas gekünstelt, letzten Endes soll er aber auch nur als ein mögliches Bild aufgefaßt werden. Wir möchten die Frage völlig offen lassen, ob statt dessen vielleicht die Geschwindigkeitskonstanten, die Beweglichkeiten der optisch abgespaltenen Elektronen oder die Querschnitte der Strombahn der lichtelektrischen Ströme (etwa durch Elektronendiffusion) während der Belichtung  $i_0^{1/2}$  proportional werden. Alle Annahmen führen hinsichtlich des allein gemessenen Stromes  $i_L$  zum gleichen Ergebnis. Der Kürze halber sprechen wir weiterhin stets nur vom Katalysator.

In den folgenden Abschnitten werden wir auf diese Reaktionen die Gesetze des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik anwenden und dadurch die gewünschten Beziehungen für die Elektronenkonzentration erhalten.

### 3. Stationäre Ströme

Zur Deutung der stationären Ströme wenden wir auf die Reaktionen (6) und (7) das Massenwirkungsgesetz an. (Der Katalysator braucht bei den stationären Zuständen nicht berücksichtigt zu werden, da er auf die Lage des Gleichgewichts keinen Einfluß hat.) Wir behandeln also das überschüssige Zn im ZnO-Gitter

<sup>3)</sup> z. B. H. M. James, *Physic. Rev.* **71**, 137 (1947); W. Schottky, unveröffentlichter Bericht zur Theorie der Phosphore, 1944.

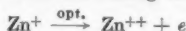
wie eine ideale Lösung. Dann ist

$$\frac{Zn^+ \cdot e}{Zn} = \frac{k_1}{k_2}; \quad (9)$$

$$\frac{Zn^{++} \cdot e}{Zn^+} = \frac{k_3 B}{k_4}. \quad (10)$$

Wegen der besseren Lesbarkeit haben wir in allen Formeln die eckigen Klammern, mit denen man üblicher Weise in der physikalischen Chemie die Konzentrationen bezeichnet, fortgelassen. Dafür bezeichnen wir die Konzentrationen durch besondere Lettern.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in der Form von Gl. (10) auf eine photochemische Reaktion scheint zunächst sinnlos zu sein, denn das Massenwirkungsgesetz gilt, wie seine thermodynamische Herleitung zeigt, nur für Gleichgewichte. Tatsächlich liegt aber bei der photochemischen Reaktion kein Gleichgewicht im thermodynamischen Sinn vor, sondern nur ein stationärer Zustand. Trotzdem scheint uns die Aufstellung der Gl. (10) aus kinetischen Gründen berechtigt. Bei der Belichtung bildet sich ein stationärer Zustand zwischen der photochemischen Zersetzung von  $Zn^+$  gemäß



und der Rückbildung von  $Zn^+$  gemäß



Die zweite Reaktion erfolgt als bimolekulare Reaktion mit der Geschwindigkeit

$$k_1 \cdot Zn^+ \cdot e.$$

Die photochemische Dissoziation des  $Zn^+$  ist monomolekular, ihre Geschwindigkeit also proportional der  $Zn^+$ -Konzentration. Andererseits ist sie aber auch proportional der Bestrahlungsstärke  $B$ , da die Aktivierungsenergie in Form von Lichtquanten zugeführt wird, deren „Konzentration“ daher die Reaktionsgeschwindigkeit mit bestimmt. Damit ergibt sich

$$k_3 B \cdot Zn^+.$$

Für den stationären Zustand folgt Gl. (10) unmittelbar aus der Gleichheit beider Geschwindigkeiten.

Außer den Beziehungen (9) und (10) bestehen noch die beiden Gleichungen

$$Zn + Zn^+ + Zn^{++} = \text{const}, \quad (11)$$

$$e = Zn^+ + 2 Zn^{++}, \quad (12)$$

von denen die erste die Konstanz des überschüssigen  $Zn$ , die zweite die elektrische Neutralität des Kristalls ausdrückt.

In allen diesen Gleichungen bedeutet  $Zn^{++}$  die Konzentration der  $Zn^{++}$ -Ionen, die aus dem überschüssigen  $Zn$  entstanden sind und auf Zwischengitterplätzen sitzen. Sie sind daher thermodynamisch von den regulären  $Zn^{++}$ -Ionen des  $ZnO$ -Gitters zu unterscheiden, die auf normalen Gitterplätzen sitzen.

Für den unbelichteten Kristall ( $\text{Index}_0$ ) wird nach Gl. (10)  $Zn^{++} = 0$ , also nach Gl. (11) und (12)

$$e_0 = Zn_0^+; \quad Zn + Zn^+ + Zn^{++} = Zn_0 + Zn_0^+. \quad (13)$$

Außerdem gilt natürlich Gl. (9) auch für den unbelichteten Kristall:

$$e_0^2 = Zn_0 \cdot k_1/k_2.$$

Eliminiert man aus diesen Gleichungen die elektrisch nicht meßbaren Konzentrationen  $Zn$ ,  $Zn^+$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Zn_0$  und  $Zn_0^+$  und setzt man noch

$$e_L = e - e_0,$$

so erhält man als Zusammenhang zwischen  $e_L$ ,  $e_0$  und  $B$  die Gleichung

$$e_L^2 + \left(3 e_0 + \frac{k_1}{k_2}\right) e_L^2 + \left(2 e_0^2 + \frac{k_1}{k_2} e_0 + \frac{k_1 \cdot k_3 B}{k_2 \cdot k_4}\right) e_L = \frac{k_3 B}{k_4} e_0 \left(2 e_0 + \frac{k_1}{k_2}\right). \quad (14)$$

Für den Grenzfall  $e_L \gg e_0$  und  $k_1/k_2 \ll e_0$ , d. h. große lichtelektrische Ströme und geringe thermische Dissoziation des überschüssigen Zn, vereinfacht sich Gl. (14) zu

$$e_L^3 = \frac{2 k_3}{k_4} \cdot B \cdot e_0^2, \quad (15)$$

die sofort in die experimentell gefundene Beziehung (1) übergeht, wenn man nach Gl. (5)  $i = \alpha \cdot e$  setzt.

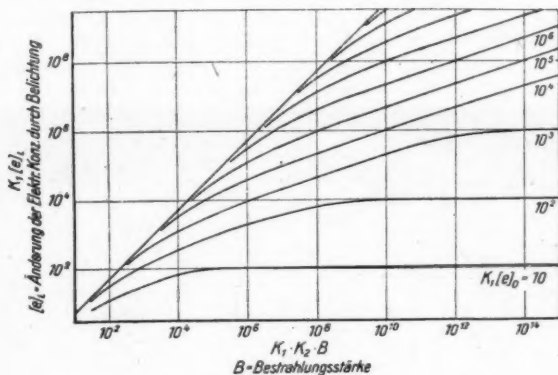


Abb. 2

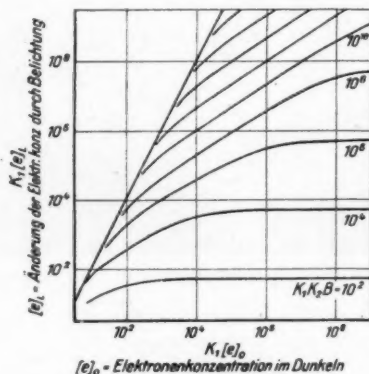


Abb. 3

Abb. 2 u. 3.  
Der Zusammenhang zwischen Bestrahlungsstärke  $B$ , Elektronenkonzentration im unbelichteten  $[e]_0$  und im belichteten  $[e]_L$  ZnO mit Zn-Überschuß

Die Voraussetzung  $e_L \gg e_0$  ist dabei trotz  $i_L \leq i_0$  wegen der Annahme erfüllt, daß die optische Dissoziation des  $Zn^+$  nur in einer dünnen (Oberflächen-)Schicht stattfinden soll.

Für die stationären Konzentrationen  $Zn$ ,  $Zn^+$  und  $Zn^{++}$  ergibt sich im Gültigkeitsbereich von Gl. (15)

$$Zn_L = \frac{k_2}{k_1} \cdot e_0^3 \approx \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{k_3}{2 k_3 B} \cdot e_L^3 \approx Zn_0 \quad (16)$$

$$Zn_L^+ \approx e_0^2 / e_L; \quad Zn_L^{++} \approx e_L / 2.$$

Es ist also

$$Zn_L^+ \ll Zn_L^{++} \ll Zn_L.$$

Eine genauere Diskussion der Gl. (14) ergibt, daß das Grenzesetz (15) mit recht guter Näherung noch in Bereichen gilt, in denen  $e_L$  von der gleichen Größenordnung wie  $e_0$  wird. Setzt man

$$\eta_0 = K_1 \cdot e_0 = \frac{2k_2}{k_1} \cdot e_0,$$

$$\eta_L = K_1 \cdot e_L = \frac{2k_2}{k_1} \cdot e_L,$$

$$K_1 K_2 B = 2 \cdot \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{k_3}{k_4} \cdot B,$$

so geht Gl. (14) über in

$$\eta_L^2 + (3\eta_0 + 2)\eta_L^2 + (2\eta_0^2 + 2\eta_0)\eta_L = K_1 K_2 B (\eta_0^2 + \eta_0 - \eta_L).$$

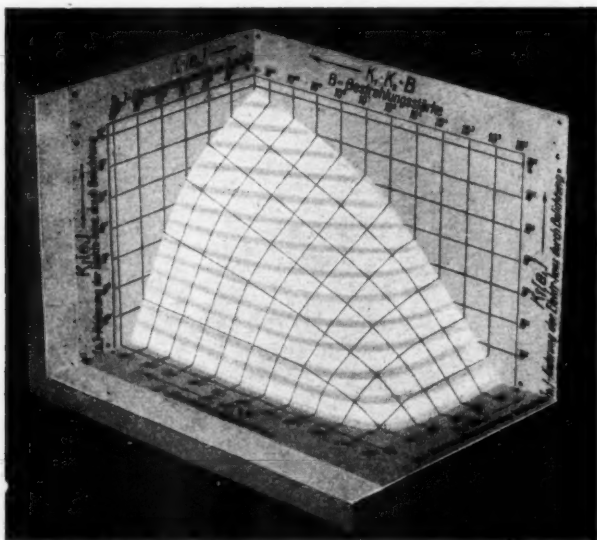


Abb. 4. Räumliche Darstellung des Zusammenhanges zwischen  $B$ ,  $[e]_0$  und  $[e]_L$  (vgl. Abb. 2 und 3)

Diese Funktion, die nur noch von den drei Größen  $\eta_0$ ,  $\eta_L$  und  $K_1 K_2 B$  abhängt, ist in Abb. 2 dargestellt, und zwar  $\eta_L$  als Funktion von  $K_1 K_2 B$  mit  $\eta_0$  als Parameter. Die Achsen sind logarithmisch geteilt, um einen hinreichend großen Bereich darstellen zu können. In Abb. 3 ist die gleiche Funktion mit  $K_1 K_2 B$  als Parameter dargestellt, sowie in Abb. 4 die durch diese Funktion dargestellte Fläche, wobei die Achsen ebenfalls logarithmisch geteilt sind. Man erkennt in Abb. 2 gut den Gültigkeitsbereich des Grenzesetzes  $e_L^2 = \text{const} \cdot B$  für  $e_0 = \text{const}$  (gerade Kurvenstücke mit der Steigung  $1/2$ ) und ebenso in Abb. 3 den des anderen Grenzesetzes  $e_L^2 = \text{const} \cdot e_0^2$  für  $B = \text{const}$ . Man erkennt ferner, daß die experimentell beobachteten Abweichungen vom geradlinigen Kurvenverlauf (vgl. II, Abb. 6–9) im gleichen Sinn liegen, wie die berechneten, so daß hierfür keine besonderen Erklärungsversuche erforderlich sind.

#### 4. Die Anfangssteigungen bei Ein- und Ausschalten der Belichtung

Die quantitative Behandlung der nichtstationären Ströme erfolgt unter den gleichen Annahmen und Voraussetzungen wie die der stationären Ströme. Man



hat lediglich die für die stationären Zustände gültigen Massenwirkungsgleichungen (9) und (10) zu ersetzen durch die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen. Diese lautet z. B. für die Bildung von freien Elektronen

$$de/dt = k_1 Z n - k_2 e Z n + k_3 B Z n^+ - k_4 e Z n^{++} \quad (17)$$

(Geschwindigkeit  $Z n \rightarrow Z n^+ + e$ ,  $Z n^+ + e \rightarrow Z n$ ,  $Z n^+ \xrightarrow{\text{opt.}} Z n^{++} + e$ ,  $Z n^{++} + e \rightarrow Z n^+$ ).

In Gl. (17) sind  $k_2$  und  $k_4$  zu ersetzen durch  $(k_2 + k'_2 \cdot i_0^{3/2})$  und  $(k_4 + k'_4 \cdot i_0^{3/2})$ , wenn der Katalysator nach hinreichend langer Belichtung voll wirksam geworden ist. Nehmen wir noch an, daß die katalysierte Reaktion schnell gegen die einfache verläuft, so können  $k_2$  und  $k_4$  in den Summen vernachlässigt werden.

Ferner gelten wie bei stationären Strömen die Gleichungen

$$Z n + Z n^+ + Z n^{++} = Z n_0 + Z n_0^+, \quad (11)$$

$$e = Z n^+ + 2 Z n^{++}. \quad (12)$$

Ohne Integration kann man diesen Gleichungen die Anfangssteigungen  $di/dt$  beim Ein- und Ausschalten der Belichtung entnehmen.

Für den unbelichteten Kristall gilt das Massenwirkungsgesetz (9). Beim Einschalten der Belichtung bleibt das Gleichgewicht zunächst in erster Näherung erhalten, weil die Abnahme des  $Z n^+$  durch die Zunahme von  $e$  wegen  $e_0 = Z n_0^+$  kompensiert wird. Vernachlässigt man ferner zunächst die Rückbildung des  $Z n^+$  aus  $Z n^{++}$ , so vereinfacht sich Gl. (17) zu

$$(de/dt)_1 = k_3 B Z n_0^+ = k_3 B e_0. \quad (18)$$

Setzt man wieder  $i = \alpha e$  nach Gl. (5), so geht Gl. (18) über in die experimentell gefundene Beziehung (2). Da der Katalysator erst bei der Reaktion photochemisch gebildet wird, hat er auf die Anfangssteigung keinen Einfluß.

Hat sich nach hinreichend langer Belichtung des Kristalls der stationäre Zustand eingestellt, so gelten die beiden Massenwirkungsgesetze (9) und (10), d. h. die vier Summanden auf der rechten Seite von Gl. (17) ergeben paarweise zusammen Null. Beim Ausschalten der Belichtung verschwindet das Glied  $k_3 B Z n^+$ . Infolgedessen beginnt nun der Abbau des  $Z n^{++}$ . Dadurch wird aber auch sofort das Gleichgewicht  $Z n^+ \rightleftharpoons Z n^{++} + e$  merklich gestört, weil die Abnahme von  $e$  durch die Zunahme von  $Z n^+$  wegen  $Z n_L^+ \ll e_L$  überkompensiert wird. Die überzähligen Elektronen werden sofort am  $Z n^+$  festgelegt, da sich nach Voraussetzung (2) das Gleichgewicht zwischen  $Z n$  und  $Z n^+$  sehr schnell einstellt. Mit jedem  $Z n^{++}$  verschwinden also zwei Elektronen, und es wird aus Gl. (17)

$$(de/dt)_2 = -2 k_4 e Z n^{++} \approx -k_4 \cdot e_L^2 \quad (19)$$

wegen  $e \approx e_L$  und  $Z n^{++} \approx e_L/2$  nach Gl. (16).

Nach Voraussetzung 3 ist während der Belichtung die einfache Reaktion (7) zu ersetzen durch die katalysierte (8), d. h. an Stelle von  $k_4$  tritt  $(k_4 + k'_4 \cdot X)$ , wobei  $X$  die Konzentration des Katalysators  $X$  bedeutet. Daraus folgt die experimentell gefundene Beziehung (3) mit  $k_4 \ll k'_4 X$ ,  $X = \text{const} \cdot i_0^{3/2}$  und  $i = \alpha \cdot e$ .

Als Verhältnis beider Steigungen folgt wegen  $2 k_3 B e_0 = k_4 e_L^2/e_0$  (Gl. 15)

$$V = \frac{(di/dt)_1}{(di/dt)_2} = \frac{(de/dt)_1}{(de/dt)_2} = \frac{k_4}{2(k_4 + k'_4 X)} \cdot \frac{e_L}{e_0} = \frac{k_4}{2(k_4 + k'_4 X)} \cdot \frac{q_0}{q_L} \cdot \frac{i_L}{i_0}. \quad (20)$$

Das ist die experimentell gefundene Beziehung (4), wonach bei konstantem Dunkelstrom (und damit konstantem  $X$ ) das Verhältnis der Steigungen dem lichtelektrischen Strom  $i_L$  proportional ist.

Die hier nur für den Grenzfall  $e_L \gg e_0$  hergeleiteten Gleichungen (18), (19) und (20) lassen sich unschwer auf beliebige Konzentrationen erweitern. Es ergeben sich Abweichungen von den einfachen Grenzesetzen, die mit den experimentell gefundenen übereinstimmen.

### 5. Der zeitliche Verlauf der lichtelektrischen Ströme

Um den gesamten Verlauf der lichtelektrischen Ströme quantitativ darzustellen, ist es erforderlich, das Gleichungssystem (17), (11) und (12) unter Hinzunahme einer weiteren Geschwindigkeitsgleichung z. B. für  $dZn^{++}/dt$  zu integrieren und daraus  $e = e(B, t)$  zu bestimmen. Eine vollständige Integration in geschlossener Form ist uns nicht gelungen. Sie ist jedoch leicht möglich, wenn, wie vorausgesetzt, die thermische Dissoziation des Zn so schnell erfolgt, daß sie sich praktisch stets im Gleichgewicht befindet, und wenn  $e$  bereits groß gegen  $e_0$  geworden ist. Ein Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Stromverläufen ist daher nur in diesem Bereich zulässig.

#### a) Der Stromanstieg bei der Belichtung

Durch die optische Zersetzung von  $Zn^+$  wird dessen Konzentration unter die aus dem Massenwirkungsgesetz (9) folgende Gleichgewichtskonzentration heruntergedrückt. Daher wird gleichzeitig Zn thermisch in  $Zn^+ + e$  dissoziieren, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, worauf das nachgebildete  $Zn^+$  wieder optisch zerspalten wird und das Spiel sich wiederholt. Im ganzen findet also die Bruttoreaktion  $Zn \xrightarrow{opt.} Zn^{++} + 2e$  statt. Dabei ist nach der Voraussetzung (2) die optische Dissoziation der langsame und daher zeitbestimmende Prozeß. Das  $Zn^+$  tritt dabei nur als „instabiles Zwischenprodukt“ auf und befindet sich mit dem Zn praktisch im Gleichgewicht. Diese einfache Elektronenbilanz ist zwar zunächst nicht richtig, so lange noch das bereits im Dunkeln vorhandene  $Zn^+$  als Elektronenspender wirksam ist. Sie wird aber praktisch ausreichen, sobald  $e$  groß gegen  $Zn^+$  geworden ist, d. h.  $e^2 \gg e_0^2$  nach Gl. (16), und das ist längst vor Erreichen des stationären Zustandes der Fall, wenn nur  $e_L$  hinreichend groß ist.

Dann wird aus Gl. (17)

$$de/dt = 2 \cdot (k_3 B Zn^+ - k_4 e Zn^{++}).$$

Ersetzt man  $2 k_3 B Zn^+$  nach Gl. (15) und (16) durch  $k_4 \cdot e_L^2/e$  ( $Zn^+$  befindet sich auch bei den nichtstationären Vorgängen im laufenden Gleichgewicht mit Zn) und  $Zn^{++}$  durch  $e/2$  nach Gl. (16) so folgt

$$de/dt = k_4 (e_L^2 - e^2)/e. \quad (21)$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung

$$e_L k_4 t = \frac{1}{6} \ln \frac{1 + e/e_L + (e/e_L)^2}{(1 - e/e_L)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \arctg \frac{2e/e_L + 1}{\sqrt{3}} - \arctg \frac{1}{\sqrt{3}} \right).$$

Setzt man wieder  $k_4/i_0^{3/2}$  statt  $k_4$  nach Voraussetzung 3 und  $i = \alpha \cdot e$  nach Gl. (5), so wird hieraus

$$\frac{i_L}{\alpha} \cdot \frac{k_4}{i_0^{3/2}} \cdot t = \frac{1}{6} \ln \frac{1 + i/i_L + (i/i_L)^2}{(1 - i/i_L)^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \arctg \frac{2i/i_L + 1}{\sqrt{3}} - \arctg \frac{1}{\sqrt{3}} \right). \quad (22)$$

Diese Funktion ist in Abb. (5) dargestellt. In die gleiche Abbildung sind Meßpunkte von sechs Registrierungen einer Meßreihe eingetragen, bei denen bei praktisch konstantem  $i_0$  die Bestrahlungsstärke  $B$  im Verhältnis 50 : 1 variiert wurde.

Die Meßpunkte liegen überraschend gut auf der berechneten Kurve. Die einzige zur Angleichung zur Verfügung stehende Größe  $\text{const} = k'_4/\alpha \cdot i_0^{1/2}$  ist praktisch konstant, wie es nach dieser Theorie ja auch sein sollte.

In Tabelle 1 sind die aus weiteren Messungen bestimmten Werte von  $k'_4/\alpha \cdot i_0^{1/2}$  dargestellt. Es zeigt sich, daß für eine bestimmte Schicht bei veränderlichem Dunkelstrom  $k'_4/\alpha$  konstant ist. Wir sehen darin einen weiteren Beweis für die Notwendigkeit des Katalysators, insbesondere dafür, daß er bereits voll wirksam sein muß, wenn  $e$  erst einen Bruchteil von  $e_L$  erreicht hat. Zum Vergleich sind

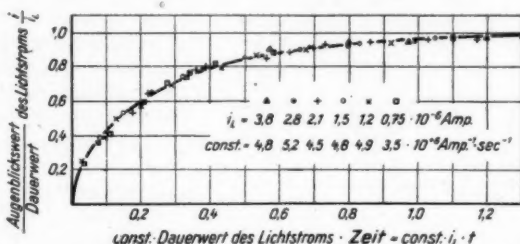


Abb. 5. Der zeitliche Verlauf der lichtelektrischen Ströme im ZnO mit Zn-Überschuß während der Belichtung. Der senkrechte Stromanstieg bei  $t = 0$  wird nicht beobachtet. Nach den Voraussetzungen der Rechnungen ist jedoch eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen erst zu erwarten, wenn die Elektronenkonzentration bei der Belichtung groß gegen die im Dunkeln geworden ist

ferner in Spalte 6 die nach Gl. (19) aus dem Stromabfall  $(di/dt)_2$  berechneten Werte von  $k'_4/\alpha \cdot i_0^{1/2}$  angeben. Die Übereinstimmung der Spalten (4) und (6) ist befriedigend.

Darüber hinaus zeigt Tabelle 1, daß auch bei verschiedenen Schichten  $k'_4/\alpha$  stets von der gleichen Größenordnung ist. Wir möchten auf diese Tatsache ausdrücklich hinweisen, da im allgemeinen bei der Untersuchung strukturempfindlicher Eigenschaften von festen Körpern experimentell bestimmte Werte von „Konstanten“ sehr viel stärker streuen.

Tabelle 1

Schicht-Nr.	Messung-Nr.	$i_0$ 10 <sup>-6</sup> Amp	$k'_4/\alpha \cdot i_0^{1/2}$ 10 <sup>6</sup> Amp <sup>-1/2</sup> sec <sup>-1</sup>	$k'_4/\alpha$ 10 <sup>3</sup> Amp <sup>-1/2</sup> sec <sup>-1</sup>	$\frac{(di/dt)_2}{i_L}$ 10 <sup>6</sup> Amp <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
4	24c	1,8	4,8	3,3	7,1
17	25a	12	1,8	4,4	2,3
17	25b	4,1	3,4	4,0	4,9
17	25c	2,1	5,6	4,3	7,4
2	27b	5,5	1,7	2,4	2,6
2	27c	2,6	2,5	2,2	4,3
2	27d	1,1	5,7	2,8	6,8
24	34b	4,0	2,6	3,1	10
24	34c	0,33	13	2,9	71
22	36a	13	2,5	6,2	7,4
22	36b	1,7	12	7,8	53

## b) Der Stromabfall nach der Belichtung

Über den Stromabfall nach Ausschalten der Belichtung lassen sich noch keine experimentell völlig gesicherten Aussagen machen, da das Gesetz nicht bekannt ist, nach dem der bei der Belichtung gebildete Katalysator wieder verschwindet. Aus diesem Grunde kommt den folgenden Überlegungen nicht die gleiche Beweiskraft zu wie den bisherigen.

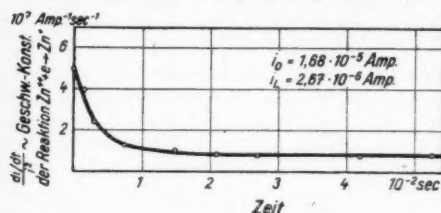


Abb. 6. Die zeitliche Änderung der Geschwindigkeits-, „Konstanten“ der Reaktion  $\text{Zn}^{++} + e \rightarrow \text{Zn}^+$  nach Ausschalten der Belichtung.

Mögliche Deutung: Änderung der Konzentration eines Katalysators

Die Differentialgleichung für den Stromabfall ergibt sich aus Gl. (21), indem man das den Stromanstieg bedingende Glied  $e_L^+$  fortläßt. Ferner ersetzen wir  $k_4$  durch  $k_4 + k'_4 \cdot X(t)$ , um dadurch die zeitliche Änderung der Konzentration  $X$  des Katalysators zu berücksichtigen. Dann erhält man

$$de/dt = -(k_4 + k'_4 \cdot X(t)) \cdot e^2. \quad (23)$$

Nach Voraussetzung (3) soll sich das Gleichgewicht zwischen dem Katalysator und seinem Ausgangsstoff schnell einstellen gegenüber dem Gleichgewicht zwischen  $\text{Zn}^{++}$  und  $\text{Zn}^+$ . Daher sollte  $\frac{de/dt}{e^2}$  und damit auch  $\frac{di/dt}{i^2}$  einem Grenzwert zustreben,

bevor  $i$  auf  $i_0$  abgesunken ist. Das ist in der Tat der Fall, wie Abb. 6 für eine Messung zeigt. Die Meßgenauigkeit reicht jedoch nicht aus, um aus derartigen Messungen  $X(t)$  sicher zu bestimmen.

Der einfachste mit ihnen verträgliche Verlauf ist ein exponentieller,  $X(t) = X_0 \cdot e^{-k't}$ . Das bedeutet für das Bild des Katalysators ein monomolekulares Verschwinden. Mit diesem Ansatz ergibt sich als Lösung von Gl. (23)

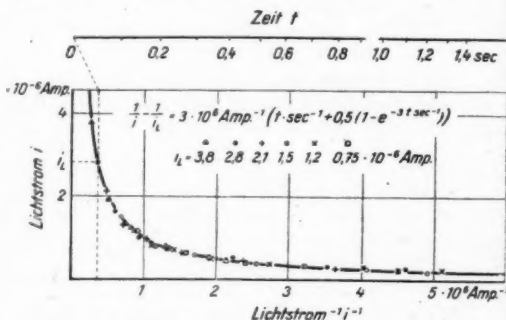


Abb. 7. Der zeitliche Verlauf der lichtelektrischen Ströme im  $\text{ZnO}$  mit  $\text{Zn}$ -Überschuß nach Ausschalten der Belichtung. Bei der Darstellung einer speziellen Messung ist der 0-Punkt der Zeitskala an die Abzisse zu legen, bei der die Ordinate den Wert  $i_k$  hat

$$\frac{1}{e} - \frac{1}{e_k} = k_4 t + \frac{k'_4}{k'} \cdot X_0 (1 - e^{-k't}). \quad (24)$$

Diese Funktion ist in Abb. 7 dargestellt. In die Abb. 7 sind weiter (nach Ersetzen von  $e$  durch  $i$  gem. Gl. (5)) Meßpunkte aus der gleichen Meßreihe eingetragen, für die die Stromanstiege in Abb. 5 dargestellt sind. Dabei sind die Konstanten so gewählt, daß die Übereinstimmung möglichst gut wird.

Da für das Angleichen der gemessenen an die gerechnete Kurve drei Konstanten zur Verfügung stehen, nämlich  $k_4$ ,  $k'_4 \cdot X_0$  und  $k'$ , ist die gute Übereinstimmung nicht so bedeutungsvoll wie bei dem Stromanstieg, wenngleich die drei Konstanten für alle 6 darge-

stellten Messungen den gleichen Wert haben müssen und auch haben. Tatsächlich läßt sich eine ebenso gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erzielen, wenn man ein bimolekulares Verschwinden des Katalysators annimmt. Reaktionen höherer Ordnung sind allerdings nicht mehr mit den Messungen verträglich.

## 6. Diskussion weiterer Beobachtungen

Die in den vorhergehenden Abschnitten durchgeführte Theorie gestattet einige weitere Aussagen, die hier zusammengestellt werden, soweit sie bereits mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden können.

1. In I wurde darauf hingewiesen, daß ZnO-Schichten mit guter lichtelektrischer Leitfähigkeit gelb sind. Es handelt sich dabei offenbar um die Absorption des lichtelektrisch wirksamen  $\text{Zn}^+$ , das durch die thermische Dissoziation des stöchiometrisch überschüssigen Zn entstanden ist. Andere Autoren, z. B. O. Fritsch<sup>4)</sup>, haben am ZnO teilweise Dunkelleitfähigkeiten von gleicher Größenordnung genessen wie wir und trotzdem keine Gelbfärbung erwähnt. Eine große Dunkelleitfähigkeit scheint also nicht notwendig eine große lichtelektrische Leitfähigkeit zu bedingen. Dafür sprechen auch die in I mitgeteilten Beobachtungen, daß durch geeignete Behandlung die Dunkelleitfähigkeit von ZnO-Schichten in anderer Weise beeinflusst werden kann als die lichtelektrische. Wir sehen darin eine weitere Bestätigung für unsere Voraussetzung (2), daß nur das  $\text{Zn}^+$  in einer energetisch ausgezeichneten Bindung, die sich eben durch diese Absorption ausweist, lichtelektrisch wirksam ist.

2. Neben der hier besprochenen photochemischen Reaktion  $\text{Zn}^+ \xrightarrow{\text{opt.}} \text{Zn}^{++} + e$  läuft bei unseren Versuchen im ZnO eine weitere Reaktion ab, die ebenfalls freie Elektronen liefert. Das zeigt der in II, 5. beschriebene langsame Anstieg des Stromes, der vor allen bei kleinen Dunkelströmen hervortritt. Nimmt man an, daß auch bei den in I behandelten gelben ZnO-Schichten diese beiden Prozesse auftreten, so kann man die Stromverläufe zerlegen in einen Verlauf mit Sättigung und in einen der Zeit proportionalen Anstieg. Das ist in I Abb. 5 geschehen. Es ergibt sich, daß der erste Anteil überraschend gut mit dem durch Gl. (22) beschriebenen Stromverlauf übereinstimmt. Möglicherweise handelt es sich bei dem zweiten Prozeß um eine photochemische Zersetzung des ZnO-Gitters, wobei ähnlich wie bei der Elektronenbestrahlung stöchiometrisch überschüssiges Zn auf Zwischen-gitterplätzen entsteht, das thermisch dissoziiert und dabei freie Elektronen liefert.

3. Wir setzen in Gl. (20) die Werte für  $k_4$  und  $k'_4 \cdot X$  ein, die sich aus Abb. (6) ergeben und übernehmen aus II die experimentell bestimmten Werte von  $i_L$  und  $V$ . Dann ergeben sich die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte von  $q_0/q_L$  und

Tabelle 2

$$k_4 = 3 \cdot 10^6 \text{ Amp}^{-1} \text{ sec}^{-1}; k'_4 \cdot X = 4,5 \cdot 10^6 \text{ Amp}^{-1} \text{ sec}^{-1}; k_4/2 (k_4 + k'_4 X) = 1/6$$

Bestrahlungs- stärke $B/B_0$	Dunkelstrom $i_0 \cdot 10^{-8} \text{ Amp.}$	Lichtstrom $i_L \cdot 10^{-8} \text{ Amp}$	$\frac{(di/dt)_1}{(di/dt)_2}$	$e_L/e_0$	$\frac{q_0}{q_L} = \frac{e_L}{e_0} \cdot \frac{i_0}{i_L}$
1	2,14	3,8	2,65	13,3	98
$5 \cdot 10^{-1}$	1,92	2,8	2,35	11,8	81
$2,5 \cdot 10^{-1}$	1,79	2,1	2,2	11	94
$1,25 \cdot 10^{-1}$	1,62	1,5	—	—	—
$6,1 \cdot 10^{-2}$	1,50	1,2	1,25	6,3	79
$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,44	0,75	1,1	5,5	106

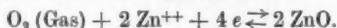
<sup>4)</sup> O. Fritsch, Ann. Physik (5) 22, 375 (1935).

$e_L/e_0$ . Wir erhalten damit eine neue Bestätigung für unsere Voraussetzung (2), daß der photochemische Prozeß nur in einer dünnen Schicht stattfindet und daß dementsprechend  $e_L/e_0 \gg 1$  ist, obwohl  $i_L$  von der gleichen Größenordnung ist wie  $i_0$ .

4. H. H. v. Baumbach und C. Wagner<sup>5)</sup> finden für ZnO, das bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff im Gleichgewicht steht, eine Dunkelleitfähigkeit  $\kappa$ , die mit dem Sauerstoffdruck  $p$  nach der empirischen Beziehung

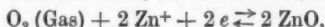
$$\kappa = \text{const} \cdot p^{1/n}$$

zusammenhängt. Für den Exponenten  $n$  finden sie Werte zwischen 4,1 und 4,5. Sie deuten dieses Ergebnis durch das Gleichgewicht



Daraus ergibt sich jedoch  $\kappa = \text{const} \cdot p^{1/4}$ . Die Abweichungen können die Autoren nicht erklären.

Nimmt man dagegen nach unserer Voraussetzung an, daß thermisch nur ein Elektron vom Zn abdissoziieren kann, so lautet die Reaktionsgleichung



woraus wegen  $e = \text{Zn}^+$  die Abhängigkeit  $\kappa = \text{const} \cdot p^{1/2}$  folgt in guter Übereinstimmung mit den Messungen von v. Baumbach und Wagner.

Es sei ferner bemerkt, daß durch Extrapolation der zitierten Messungen von H. H. v. Baumbach und C. Wagner sich bei Zimmertemperatur eine unmeßbar kleine Leitfähigkeit ergibt in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen, daß die ZnO-Schichten vor der Elektronenbestrahlung praktisch isolieren.

5. Nach den Messungen von O. Fritsch<sup>6)</sup> gilt auch für das ZnO die von vielen anderen Halbleitern bekannte Meyersche<sup>6)</sup> Regel: Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ist um so kleiner, je größer die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur ist. Das bedeutet formelmäßig, da

$$\kappa(T) = \kappa_0 \cdot e^{-\varepsilon/kT}$$

ist: die Abtrennarbeit  $\varepsilon$  wird um so kleiner, je größer  $\kappa(T_0)$  ist, wobei  $T_0$  irgendeine feste Temperatur bedeutet.

Orientierende Messungen an den von uns benutzten Schichten deuten darauf hin, daß auch hier die Meyersche Regel gilt. Bei uns ist

$$\kappa = \text{const} \cdot e_0 = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \cdot \text{Zn}.$$

Dabei wird die Temperaturabhängigkeit von  $\kappa$  durch die (in erster Näherung ebenfalls exponentielle) Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten  $k_1/k_2$  bedingt. Die Gültigkeit der Meyerschen Regel bedeutet dann wegen der Abnahme von  $\varepsilon$  eine Zunahme von  $k_1/k_2$  mit wachsender Zn-Konzentration. Trotzdem sind die Auswirkungen auf unsere berechneten Kurven (Abb. 2 und 3) verhältnismäßig gering. In der Abb. (2) für die stationären Ströme sind nicht  $e_0$ ,  $e_L$  und  $B$  selbst dargestellt, sondern alle Größen sind multipliziert mit  $2K_1 = 2k_2/k_1$ ,  $B$  außerdem mit  $2k_3/k_4$ . Eine Konzentrationsabhängigkeit von  $K_1$  hat daher lediglich eine Maßstabsverzerrung zur Folge, wodurch bei konstantem  $e_0$  die Beziehungen zwischen  $e_L$  und  $B$  nicht geändert werden, sondern nur die (bis jetzt uninteressanten) Absolutwerte der Leitfähigkeit. Die Abhängigkeit des  $e_L$

<sup>5)</sup> H. H. v. Baumbach u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 22, 199 (1933).

<sup>6)</sup> W. Meyer, Z. Physik 85, 278 (1933).



von  $e_0$  bei konstantem  $B$  würde etwas größer werden als  $e_L = \text{const} \cdot e_0^{1/2}$ , was sich mit den Messungen noch durchaus vereinbaren läßt. Nimmt auch die „optische Massenwirkungskonstante“  $k_3/k_4$  mit steigender Zn-Konzentration zu, so sind für großes  $e_0$  die gemessenen  $B$ -Werte mit einem größeren Faktor zu multiplizieren, wenn man sie in die Abb. 2 eintragen will. Das bedeutet eine Verschiebung der oberen gemessenen Kurven (II, Abb. 8) nach rechts. Das würde mit den Messungen keineswegs im Widerspruch stehen.

Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in diesem Sinn werden in der physikalischen Chemie bei fast allen Reaktionen beobachtet und durch die Einführung von Aktivitäten berücksichtigt. Eine allgemeine theoretische Deutung ist noch nicht gelungen (außer bei starken Elektrolyten durch Debye-Hückel). Wir weisen trotzdem auf diese Analogie hin, weil sich vielleicht von hier eine Deutung für die Meyersche Regel finden läßt.

## 7. Beschreibung der Erscheinungen mit Hilfe des Energieschemas eines Kristallgitters

Es erscheint uns nützlich, die hier besprochenen Erscheinungen wenigstens qualitativ von ihrer energetischen Seite her zu betrachten. Dazu benutzen wir das für diesen Zweck nützliche Energieschema eines Kristalles mit Energiebändern und Störniveaus.

Bekanntlich entsprechen den scharfen Energietermen eines einzelnen Atoms relativ breite Bänder in einem Kristall. Bänder, die voll mit Elektronen besetzt sind, können wegen der Gültigkeit des Pauli-Prinzips nicht zu einem elektrischen Strom beitragen. Lokale Gitterstörungen und Fremdatome erzeugen örtlich begrenzte Störniveaus, deren Lage durch die Wechselwirkung des Gitters mit den Energietermen des unbeeinflussten Fremdatoms bestimmt wird. Nach diesen Vorbemerkungen aus der Elektronentheorie beschreiben wir die Vorgänge im ZnO mit Zn-Überschuß.

Reines ZnO ist bei Zimmertemperatur praktisch ein Isolator. Dementsprechend ist das höchste überhaupt mit Elektronen besetzte Band vollständig besetzt. Der Abstand des ersten leeren (Leitfähigkeits-)Bandes vom letzten besetzten Band ist groß gegen  $kT$ , da die Wärmebewegung bei Zimmertemperatur nicht ausreicht, um eine nennenswerte Zahl von Elektronen in das Leitfähigkeitsband zu bringen. Das überschüssig eingebaute Zn ist ein Elektronenspende, der bereits thermisch Elektronen abspalten kann. Wir berücksichtigen das im Niveauschema durch Störniveaus, die unterhalb des Leitfähigkeitsbandes liegen, und deren Abstand von dessen unterem Rand von der Größenordnung einiger  $kT$  ist. Das nach Abspaltung eines Elektrons zurückbleibende  $\text{Zn}^+$  liefert ein Störniveau, das erheblich tiefer liegt, da von ihm keine Elektronen thermisch abgespalten werden können, und optisch nur mit einem Energieaufwand von etwa 3 e-Volt. Von dieser Größenordnung ist auch der Abstand dieser Störniveaus vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes. Der genaue Wert ist wahrscheinlich kleiner, da in allen bis jetzt experimentell untersuchten Fällen die optisch bestimmte Abtrennarbeit größer gefunden wurde als die thermisch bestimmte. Eine konsequente Durchführung dieses Bildes würde auch Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse machen. Derartige Berechnungen sind jedoch recht umständlich. Wir vermuten aber, daß die Anwendung dieses Verfahrens keine wesentlichen Änderungen gegenüber unseren Verfahren verursachen würde, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Zahl der Elektronen im Leitfähigkeitsband ist so klein gegen die Zahl der verfügbaren Plätze, daß die Anwendung der Fermistatistik nicht erforderlich ist. Die Zahl der Plätze im Leitfähigkeitsband ist von der Größenordnung der

Zahl der Gitterbausteine, die Zahl der Elektronen ist höchstens doppelt so groß wie die der überschüssigen Zn-Atome, also sicher klein gegen die Zahl der Gitterbausteine.

2. Die Beweglichkeit der Elektronen hängt von ihrer Lage im Leitfähigkeitsband ab. Da die thermisch abgespaltenen Elektronen sich aber zum überwiegenden Teil an seinem unteren Rand in einem Bereich von der Breite  $kT$  aufhalten, die klein ist gegen die gesamte Bandbreite, spielt diese Abhängigkeit keine Rolle. Desgleichen gelangen auch die optisch abgespaltenen Elektronen durch thermische Wechselwirkung mit dem Gitter sehr schnell an den unteren Rand des Bandes, wenn sie zunächst in höhere Bereiche gebracht worden sein sollten. Direkte Beweglichkeitsmessungen, die diese Tatsache experimentell beweisen würden, konnten jedoch noch nicht durchgeführt werden.

3. Bei der thermischen Dissoziation einer Störstelle

Störstelle  $Z \rightleftharpoons$  freies Elektron  $e$  + positive Restladung  $Z^+$

findet A. H. Wilson<sup>7)</sup>, der für diesen einfachen Fall die Rechnung streng durchgeführt hat, für die Elektronenkonzentration das „erstaunliche Ergebnis“

$$e = \text{const} \cdot Z^{1/2} \cdot e^{-\epsilon/2kT}$$

( $\epsilon$  = Abstand des Störniveaus vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes).

Auch in späteren Arbeiten<sup>8)</sup> findet man mehrfach die Meinung vertreten, als ob sich die Proportionalität zwischen  $e$  und  $Z^{1/2}$ , sowie der Exponent  $\epsilon/2kT$  nur mit den Methoden der modernen Theorie deuten lassen.

Dieselbe Beziehung folgt jedoch nach B. Gudden<sup>9)</sup> auch aus unserer Gl. (9), wenn man noch für die Massenwirkungskonstante setzt

$$k_1/k_2 = \text{const} \cdot e^{-\epsilon/kT}.$$

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß auch der Proportionalitätsfaktor bei A. H. Wilson und im Massenwirkungsgesetz den gleichen Wert hat.

Wir sehen in diesen Gründen eine ausreichende Rechtfertigung für unseren Verzicht auf die Anwendung der modernen Theorie, um so mehr als die Ergebnisse der klassischen Rechnung keine prinzipiell ungeklärte Frage zurücklassen.

## 8. Zusammenfassung

Diese Arbeit bringt eine quantitative Behandlung für die in den Arbeiten I und II mitgeteilten Beobachtungen. Die elektrische Leitfähigkeit des ZnO bei Zimmertemperatur wird bedingt durch einen stöchiometrischen Überschuß von neutralem Zn im ZnO-Gitter. Das Zn dissoziiert thermisch gemäß der Reaktion  $Zn \rightleftharpoons Zn^+ + e$ . Durch Lichtabsorption kann vom  $Zn^+$  ein zweites Elektron abgespalten werden. Die Anwendung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik auf beide Reaktionen ergibt Beziehungen für die Elektronenkonzentrationen, die die Beobachtungen richtig darstellen.

<sup>7)</sup> A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London **134**, 282 (1932).

<sup>8)</sup> z. B. E. Nordheim in Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, Bd. IV, 4, S. 374, Braunschweig 1934; H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Berlin 1936.

<sup>9)</sup> B. Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. XIII, 251–52, 1934. Diese anschauliche Deutung der Wilsonschen Formel durch Gudden als Dissoziationsgleichgewicht ist anscheinend im allgemeinen nicht bekannt und wird darum an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1948.)

# Über lichtelektrische Leitung am Bleisulfid

Von Heinz Pick

(Mit 17 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

Dünne Schichten aus Bleisulfid werden als spiegelnder Niederschlag aus einer chemischen Fällungsreaktion gewonnen. Nach einem geeigneten Formierungsprozeß zeigen diese Schichten hohe lichtelektrische Empfindlichkeit in einem Gebiet zwischen  $0,3$  und  $3,5 \mu$ . Der Zusammenhang zwischen Bestand an lichtelektrischen Elektronen und Bestrahlungsstärke wird experimentell für verschiedene Temperaturen ermittelt und durch eine empirische Formel quantitativ erfaßt. Der zeitliche Verlauf der Änderung des Elektronenbestandes bei Beginn und Ende einer Belichtung wird durch Oszillogramme bei verschiedenen Bestrahlungsstärken und Temperaturen registriert. Die experimentellen Ergebnisse werden gedeutet und die Brauchbarkeit der Vorstellung durch quantitativen Vergleich mit den Messungen festgestellt. Der wesentliche Punkt dieser Vorstellung ist, daß die lichtelektrischen Elektronen sowohl durch ihre eigenen Ursprungsorte als auch — mit einer anderen Wahrscheinlichkeit — durch die Ursprungsorte der thermisch abdissoziierten Elektronen wieder eingefangen werden können. Ihre Lebensdauer nimmt mit der Bestrahlungsstärke, d. h. dem Elektronenbestand, ab.

## 1. Einleitung

Die lichtelektrische Leitung im festen Körper wird durch zwei Dinge wesentlich bestimmt:

1. Den Elektronenanteil der Dunkelleitung (mit den 3 Fällen Elektronenleiter, Ionenleiter, Mischleiter).

2. Den Mechanismus der durch die Belichtung ausgelösten photochemischen Reaktionen (im einfachsten Falle direkte Elektronenabspaltung und Wiederanlagerung).

Die Dunkelleitung ist vor allem maßgebend für die Art des Zusammenhanges zwischen lichtelektrischem Strom und angelegter Spannung (z. B. Ohmsches Gesetz oder Sättigungskurven)<sup>1)</sup>. Von den photochemischen Reaktionen hängen in erster Linie der stationäre Wert des lichtelektrischen Stromes, sowie sein zeitlicher Verlauf bei Beginn und Ende der Belichtung ab (Lebensdauer der Elektronen). Mit der Kenntnis der Dunkelleitung und der photochemischen Reaktionen beherrscht man den lichtelektrischen Strom quantitativ.

Derartig weitreichende Aussagen lassen sich heute erst in einigen wenigen Fällen gewinnen<sup>2)</sup>. Im allgemeinen ist entweder das Verhalten der Dunkelleitung

<sup>1)</sup> R. W. Pohl u. F. Stöckmann, Ann. Physik (6) 1, 275 (1947).

<sup>2)</sup> z. B. bei farbzentrenhaltigen Alkalihologenidkristallen, KH—KBr-Mischkristallen.

äußerst kompliziert (z. B. Nichtigkeit des Ohmschen Gesetzes), oder die photochemischen Reaktionen sind unbekannt. Durchweg erstrebt man eine optische Identifizierung der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte. Diese Möglichkeit ist aber auf Substanzen beschränkt, bei denen sich die Reaktionskomponenten optisch von der Grundsubstanz unterscheiden (etwa durch Absorption wie die Farbzentren in Alkalihalogeniden). Nur ausnahmsweise gelingt die Ermittlung der Reaktionskomponenten durch rein elektrische Messungen. Die Untersuchungen am  $\text{ZnO}^*$  sind ein erstes Beispiel dafür. Aber selbst hier kommt man bereits zu recht komplizierten Beziehungen für den zeitlichen Verlauf des lichtelektrischen Stromes.

Angesichts dieser Tatsache erscheint es zunächst hoffnungslos, die für die physikalische Meßtechnik wichtigen Halbleiter, bei denen von einer Kenntnis der photochemischen Reaktionen keine Rede sein kann, anzugreifen. Eine quantitative Behandlung ist jedoch auch dann näherungsweise möglich, wenn man zwar die Elementarprozesse nicht im einzelnen beherrscht, aber wenigstens brauchbare Anhaltspunkte für die Ordnung der Reaktionen gewinnen kann, die den Ablauf in erster Linie bestimmen. Unter diesem Gesichtspunkt befaßt sich die vorliegende Arbeit mit Bleisulfid, einem Stoff, der sich mit seiner rein elektronischen Dunkelleitung bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes durch eine besonders einfache Dunkelleitung auszeichnet.

Aus Messungen des stationären Wertes des lichtelektrischen Stromes sowie seines zeitlichen Verlaufes bei Beginn und Ende der Belichtung lassen sich weitreichende Schlüsse über den Mechanismus der photochemischen Reaktionen und der Zahl der Reaktionspartner ziehen.

Darüber hinaus ergab sich die Möglichkeit einer recht genauen quantitativen Darstellung der stationären Ströme durch eine einfache empirische Formel. Die Ermittlung der Reaktionspartner durch optische Hilfsmittel ist nicht möglich wegen der Absorption der Leitungselektronen. Sie soll später auf andere Weise versucht werden.

## 2. Präparationsverfahren

Lichtelektrische Leitung am Bleisulfid ist seit langem bekannt<sup>1)</sup>. Nach heutiger Kenntnis darf man aber diese Eigenschaft dem Bleisulfid nicht generell zuordnen. Wie seine Dunkelleitung sich durch kleine stöchiometrische Verschiebungen um viele Größenordnungen ändert<sup>2)</sup>, so ist auch sein lichtelektrisches Verhalten entscheidend bestimmt durch geringe Konzentrationen von Störstellen, die sich dem chemischen Nachweis bisher entziehen. Aus den mannigfaltigen Präparationsmethoden kommt man lediglich zu einigen plausiblen Vermutungen über die Natur der optisch aktiven Störstellen. Man hat mit mehreren Möglichkeiten für lichtelektrisch wirksamen Einbau zu rechnen. Darauf deutet das verschiedenartige lichtelektrische Verhalten von Bleisulfidschichten verschiedener Präparation. So unterscheidet sich die Lebensdauer der optisch beweglich gemachten Elektronen unter Umständen um mehrere Größenordnungen je nach Herstellungsverfahren. Bei dieser Sachlage bleibt zunächst nichts anderes übrig, als die Art und Weise zu beschreiben, wie die untersuchten Bleisulfidschichten entstanden sind.

<sup>1)</sup> E. Mollwo u. F. Stöckmann, Ann. Physik (6) 8, 223 u. 230 (1948).

<sup>2)</sup> B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik 5, 176 (1921); 16, 42 (1923).

<sup>3)</sup> H. Hinterberger, Z. Physik 119, 1–21 (1942).

D  
durch  
darau  
Messu  
Niede  
dieser  
lichke  
aktiv  
damp  
stellu



Abb.  
Bleis

Abb.

ausf  
wer  
(1,0  
Ver  
folg  
Das  
Nie  
wän  
skop

Göt

Die nachfolgenden Untersuchungen befassen sich mit einem Bleisulfid, das sich durch eine besonders hohe Lebensdauer der lichtelektrischen Elektronen und daraus folgend durch eine besonders hohe Empfindlichkeit auszeichnet. Für die Messungen dienen dünne  $1\text{ cm}^2$  große Schichten. Diese werden als spiegelnde Niederschläge aus einer chemischen Fällungsreaktion erhalten. Die Wahl gerade dieser Methode ist allein durch die damit erzielbare hohe lichtelektrische Empfindlichkeit begründet<sup>6)</sup>. Man muß annehmen, daß man mit diesem Verfahren optisch aktive Störstellen in das Bleisulfidgitter einbaut, die bei dem sonst üblichen Aufdampfverfahren wegen der hohen Temperatur zerstört werden. Da über die Herstellung spiegelnder Niederschläge durch chemische Reaktionen an anderer Stelle

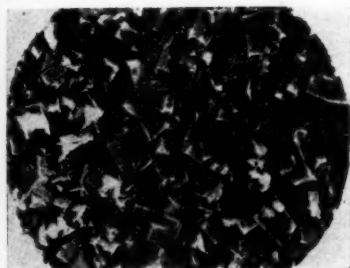


Abb. 1. Übermikroskopaufnahme einer Bleisulfidschicht in etwa 4500facher Vergrößerung (Goldabdruck).



Abb. 2. Anordnung von Schicht und Elektroden auf der Unterlage

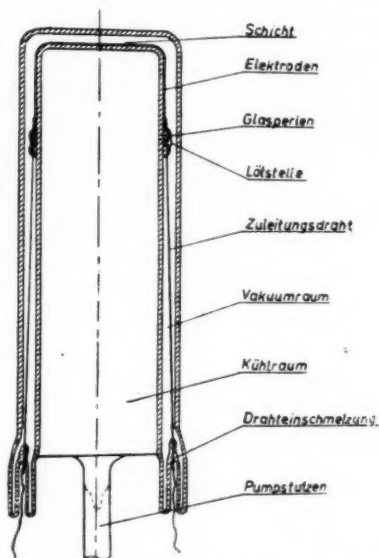


Abb. 3. Kühlgefäß für Messungen bei tiefen Temperaturen

ausführlicher berichtet wird<sup>7)</sup>, sollen hier nur die wesentlichen Daten niedergelegt werden: Benutzt werden Lösungen von Thioharnstoff (1,5 Mol/Liter), Bleiazetat (1,0 Mol/Liter) und Natriumhydroxyd (16 Mol/Liter). Diese Lösungen werden im Verhältnis 1:3:1 mit vier Teilen Wasser bei  $50^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Es erfolgt dann eine Ausscheidung von Bleisulfid, die nach 3–5 Minuten beendet ist. Das Fällungsprodukt besteht zum wesentlichen Teil aus einem sedimentierten Niederschlag, zum geringen Teil (weniger als  $1\%$ ) aus einem fest an den Gefäßwänden bzw. Glasflächen haftenden Spiegel von etwa  $1\text{ }\mu$  Dicke. Aus Übermikroskopaufnahmen<sup>8)</sup> entnimmt man, daß diese Spiegel aus einer dichten Belegung von

<sup>6)</sup> Die geringste noch nachweisbare Bestrahlungsstärke beträgt etwa  $10^{-10}\text{ Watt/cm}^2$ .

<sup>7)</sup> Z. Physik im Druck.

<sup>8)</sup> Für die Herstellung dieser und anderer Aufnahmen danke ich Herrn Dr. H. König, Göttingen.



0,2 bis  $1,0\mu$  großen Kristalliten bestehen (Abb. 1). Derartige Schichten werden 15 Minuten lang bei 100 bis  $125^\circ\text{C}$  an Luft oder bei 80 bis  $100^\circ\text{C}$  im Vakuum getempert. Sie sind nach einer Alterung von einigen Wochen brauchbare Untersuchungsobjekte. Die Anordnung der Elektroden zur Ausführung von Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich aus Abb. 2. Um Messungen bei tiefen Temperaturen ausführen zu können, wird eine konstruktive Form gewählt, deren Wirkungsweise ohne weiteres aus Abb. 3 zu erkennen ist.

### 3. Meßmethoden

Im Abschnitt 4 wird berichtet werden über folgende Untersuchungen:

a) Zusammenhang zwischen Bestrahlungsstärke der Bleisulfidschicht und lichtelektrischem Strom bzw. Elektronenbestand bzw. Widerstand bei verschiedenen Temperaturen im stationären Zustand ( $\delta$ -Kurven),

b) zeitlicher Verlauf der Zu- und Abnahme des Elektronenbestandes beim Beginn und Ende der Belichtung (An- und Abklingkurven).

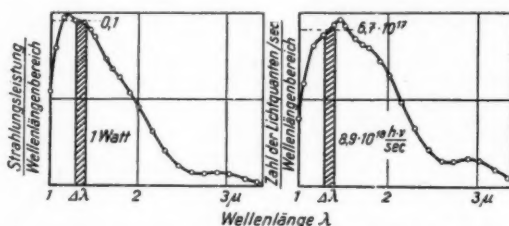


Abb. 4. Zur Ermittlung der Zahl der Lichtquanten je Sekunde aus der Strahlungsleistung. Linkes Teilbild zeigt die spektrale Verteilung der Strahlungsleistung. Die gesamte von der Kurve umschriebene Fläche entspreche 1 Watt. Dann gehört zu dem  $0,1\mu$  breiten schraffierten Streifen bei  $1,35\mu$  eine Strahlungsleistung von 0,1 Watt (10% der Fläche), das sind  $6,7 \cdot 10^{17}$  Lichtquanten/sec. In dem rechten Teilbild ist nun die spektrale Verteilung der Zahl der Lichtquanten je Sekunde aufgetragen. Der  $0,1\mu$  breite Streifen bei  $1,35\mu$  soll  $6,7 \cdot 10^{17}$  Lichtquanten/sec enthalten. Das sind 7,5% der Gesamtfläche. Die von der rechten Kurve umschriebene Fläche bedeutet dann  $8,9 \cdot 10^{18}$  Lichtquanten/sec. Bei einer Lichtquelle der angegebenen spektralen Verteilung entspricht also 1 Watt  $9,8 \cdot 10^{18}$  Lichtquanten/sec

Zu a). Zur Bestrahlung wird das unzerlegte Licht einer Wolframbandlampe (100 Watt) benutzt. Die Bestrahlungsstärke kann in weiten Grenzen durch eine variable Lochblende verändert werden. Die Schicht wird immer gleichmäßig ausgeleuchtet. Die Bestimmung der Bestrahlungsstärke geschieht mit einem absolut geeichten Strahlungsthermoelement. Alle Angaben der Bestrahlungsstärke sind in Zahl der Lichtquanten je Sekunde und  $\text{cm}^2$  gemacht. Dabei wird von der ausgemessenen spektralen Verteilung der Wolframlampe Gebrauch gemacht. (Die Umrechnung von Watt in Zahl der Lichtquanten je Sekunde wird in der Abb. 4 erläutert.) Bei unzerlegtem Licht ist die Angabe der Bestrahlungsstärke natürlich nur sinnvoll bei einer gleichmäßigen Bewertung verschieden großer Lichtquanten durch die Bleisulfidschicht. Die Abb. 5 zeigt, daß diese Annahme erlaubt ist. Dort ist die Empfindlichkeit (die Definition der Empfindlichkeit findet sich im Abschn. 4) als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Die Bestrahlungsstärke wird einmal in Watt, das andere Mal in Zahl der Lichtquanten je Sekunde und  $\text{cm}^2$  angegeben.



Bezogen auf die Bestrahlungsleistung in Watt handelt es sich also um einen selektiven Strahlungsempfänger mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei  $2,4 \mu$ . Bezogen auf Zahl der Lichtquanten je Sekunde und  $\text{cm}^2$  verschwindet die Selektivität weitgehend. Die Empfindlichkeit ist zwischen  $0,4$  und  $2,5 \mu$  praktisch konstant. An dieser Stelle sei ergänzend bemerkt, daß die Temperatur auf die langwellige Grenze der lichtelektrischen Empfindlichkeit einen geringen aber deutlichen Einfluß hat (Abb. 6). Die Verschiebung ist gerade entgegengesetzt der sonst beim Photoeffekt beobachteten: Mit sinkender Temperatur verschiebt sich die Grenze um einige  $0,1 \mu$  nach längeren Wellen.

Für die elektrischen Messungen wird eine Widerstandsmeßbrücke benutzt, in deren einem Zweig sich die Bleisulfidschicht befindet. Auch für den lichtelektrischen Strom behält das Ohmsche Gesetz seine Gültigkeit. Derartige Widerstandsmessungen charakterisieren also das lichtelektrische Verhalten eindeutig.

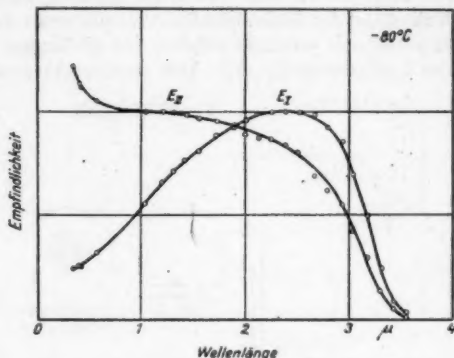


Abb. 5. Die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit einmal bezogen auf Strahlungsleistung ( $E_I$ ) und das andere Mal bezogen auf  $\frac{\text{Zahl der Lichtquanten}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$  ( $E_{II}$ ) bei  $-80^\circ \text{C}$

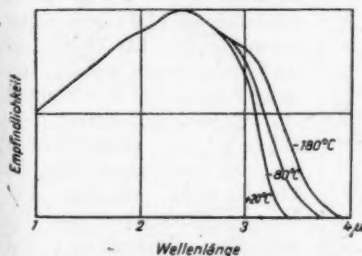


Abb. 6. Die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit bei verschiedenen Temperaturen

Als Kühlmittel zur Herstellung und Aufrechterhaltung verschiedener Meßtemperaturen dienen:

Wasser . . . . .	+ $20^\circ \text{C}$
Eis-Wasser . . . . .	+ $2^\circ$
$\text{MgCl}_2$ -Eis . . . . .	- $30^\circ$
Kohlendioxid-Azeton . . . . .	- $55^\circ$
Trockeneis bei 760 mm Hg . . . . .	- $80^\circ$
Trockeneis bei 1 mm Hg . . . . .	- $110^\circ$
flüssige Luft . . . . .	- $170^\circ$

Die Temperaturangaben stammen aus Messungen mit Hilfe eines Thermoelementes, das auf die Schicht gelötet wurde.

Zu b). Zur Bestimmung der An- und Abklingvorgänge dient eine Wechselstrombrücke (Abb. 7), die mit einer Wechselspannung der Frequenz 3000/sec gespeist wird. Die Brücke wird vor der Bestrahlung der Bleisulfidschicht nach Widerstand und Kapazität vollkommen abgeglichen. „Null-Instrument“ ist ein Resonanzverstärker von 3000/sec Eigenfrequenz mit Kathodenstrahl-Oszillograph als Anzeigeelement. Die Bestrahlung erfolgt mit Wechsellicht der Frequenz 100/sec bei rechteckiger Modulation (Abb. 8). Die horizontale Zeitablenkung wird mit dieser Frequenz synchronisiert. Die vertikale Spannungsablenkung des Ka-

thodenstrahls zeichnet dann die Überlagerung der sinusförmigen Generatorspannung von 3000/sec mit der durch die periodische Änderung des Widerstandes der Bleisulfidschicht an den Enden des Nullzweiges auftretenden Wechselspannung von 100/sec auf. Man tastet also gewissermaßen mit der Frequenz 3000/sec den Widerstand der Bleisulfidschicht ab, der sich mit der Frequenz von 100/sec ändert. Es muß noch vermerkt werden, daß die horizontale und die vertikale Ablenkung des Kathodenstrahls zeit- bzw. spannungsproportional sind.

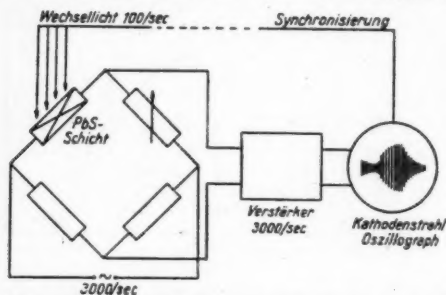


Abb. 7. Schematische Darstellung der Anordnung zur Messung von An- und Abklingkurven

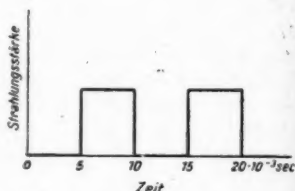


Abb. 8. Wechsellicht mit rechteckiger Modulation

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Bleisulfid ist ein praktisch reiner Elektronenleiter. Je nach dem, ob das stöchiometrische Gleichgewicht nach der einen oder anderen Seite gestört ist, kann es als Überschuß- oder Unterschlußleiter erscheinen<sup>6)</sup>. Bei der hier behandelten Prä-

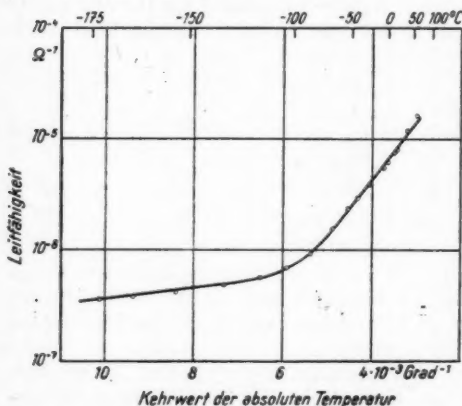


Abb. 9. Dunkelleitfähigkeit einer PbS-Schicht

$$I_D = \frac{m e v}{l^2} \cdot U. \quad (1)$$

Der Widerstand ist also

$$R_D = \frac{l^2}{m e v}. \quad (2)$$

paration haben wir es wahrscheinlich mit Elektronenersatzleitung zu tun. Die Elektronen (Defektelektroden) werden thermisch abgespalten. Der Bestand an Leitungselektronen im Dunkeln ist vorgeschrieben durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Bildungsgeschwindigkeit von beweglichen Elektronen und Wiederanlagerungsgeschwindigkeit (Abb. 9). Elektronenbestand  $m$  und Elektronenbeweglichkeit  $v$  sind maßgebend für die Größe der Leitfähigkeit oder des Widerstandes. Da das Ohmsche Gesetz erfüllt ist, gilt für den Strom im Dunkeln:

Dabei bedeuten:  $e$  die Elementarladung,  $l$  den Elektrodenabstand und  $U$  die angelegte Spannung.

Bei Bestrahlung mit  $\dot{N}$  Lichtquanten je Sekunde und  $\text{cm}^2$  erhöht sich der Elektronenbestand um  $n$ . Unter der naheliegenden Voraussetzung, daß die Beweglichkeit der zusätzlichen Elektronen gleich ist der Beweglichkeit der bereits vorhandenen, gilt — da auch hier das Ohmsche Gesetz erfüllt ist — für den Strom bei Belichtung

$$I_H = \frac{(m + n) e v}{l} \cdot U. \quad (3)$$

Der Widerstand der belichteten Schicht ist also

$$R_H = \frac{l^2}{(m + n) e v}. \quad (4)$$

Was nun interessiert, ist der Zusammenhang zwischen der Bestrahlungsstärke  $\dot{N}$  ( $= \frac{dN}{dt}$  = Lichtquantenzahl/Zeit und Fläche) und der Erhöhung des Elektronenbestandes  $n$ . Da  $m$ , die Zahl der Dunkelektronen unbekannt ist, läßt sich  $n$  nicht direkt, sondern nur in einem gewissen Verhältnis zu  $m$  bestimmen. Im folgenden wird vorwiegend von der Größe

$$\delta = \frac{n}{m + n} = \frac{I_H - I_D}{I_H} = \frac{R_D - R_H}{R_D} \quad (5)$$

die Rede sein.  $\delta$  ist also der relative Anteil der lichtelektrischen Elektronen am Gesamtbestand der Elektronen. Es wird gemessen als relative Stromzunahme oder relative Widerstandsabnahme.

a) Betrachten wir zunächst die stationären Werte von  $\delta$  bzw.  $R$  als Funktion von  $\dot{N}$  am Beispiel der Abb. 10. Beobachtungstemperatur ist  $-80^\circ \text{C}$ . Die Meßwerte sind als Punkte eingetragen. Im Dunkeln hat die Bleisulfidschicht einen Widerstand von  $6 \cdot 10^5 \Omega$ . Mit steigender Belichtung sinkt dieser Wert zunächst stark, dann allmählich schwächer. Er erreicht z. B. bei einer Bestrahlungsstärke von  $10^{18}$  Lichtquanten je Sekunde und  $\text{cm}^2$ , das sind  $0,1 \text{ Watt/cm}^2$ , einen Wert von  $3,3 \cdot 10^5 \Omega$ . Die

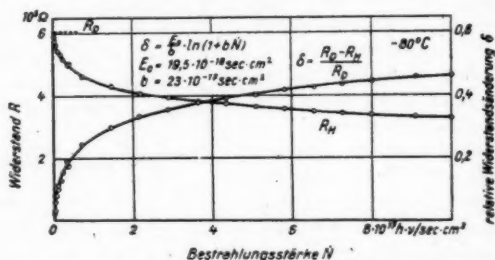


Abb. 10. Widerstand und relative Widerstandsänderung ( $\delta$ ) als Funktion der Bestrahlungsstärke bei  $-80^\circ \text{C}$

Größe  $\delta$  wächst dementsprechend von 0 bis 0,46. Das ist also ein Anteil der lichtelektrischen Elektronen am Gesamtelektronenbestand von 46%.

Die Steigung der  $\delta$ -Kurve ist ein Maß für die lichtelektrische Empfindlichkeit der Schicht. Sie ist am Nullpunkt am größten und nimmt mit zunehmender Bestrahlungsstärke ab. Änderung der Bestrahlungsstärke um den Betrag  $d\dot{N}$  wird also bei sehr geringer Gesamtstrahlung  $\dot{N}$  den Bestand an Elektronen stärker verändern als bei starker Gesamtstrahlung. Uns wird im folgenden vor-

wiegend die Anfangssteigung oder die Anfangsempfindlichkeit interessieren:

$$E_0 = \left( \frac{d\delta}{d\dot{N}} \right)_{\dot{N} \rightarrow 0} = \frac{1}{m} \frac{dn}{d\dot{N}}. \quad (6)$$

Bis auf einen Faktor  $1/m$  ist die Empfindlichkeit also = Zunahme des Elektronenbestandes/Zunahme der Bestrahlungsstärke.

Wenn man sich nicht auf die Untersuchung einer Schicht beschränken will oder kann, die zunächst keine lichtelektrischen Elektronen besitzt (man denke daran, daß ja bereits

Strahlung der Wellenlänge von  $3 \mu$  lichtelektrische Elektronen erzeugt), dann definiert man zweckmäßiger

$$\delta = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta n}{m + n + \Delta n}. \quad (7)$$

Für die Empfindlichkeit gilt allgemein:

$$E = \frac{d\delta}{d\dot{N}} = \frac{1}{m + n} \cdot \frac{dn}{d\dot{N}}. \quad (8)$$

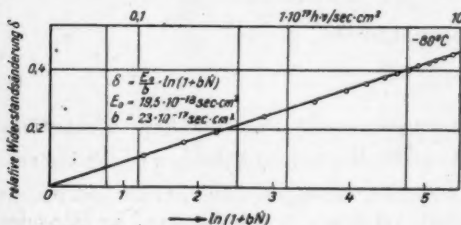


Abb. 11. Die  $\delta$ -Kurve in logarithmischer Darstellung bei  $-80^\circ\text{C}$

Die Abb. 12 faßt Messungen von  $\delta$  als Funktion von  $\dot{N}$  bei verschiedenen Temperaturen zusammen. Man erkennt deutlich den großen Einfluß der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen ist der Anteil der lichtelektrischen Elektronen am Gesamtbestand größer als bei hohen. Die Empfindlichkeit ist bei hohen Temperaturen klein aber praktisch konstant. Bei tiefen Temperaturen ist die Empfindlichkeit zunächst groß und nimmt dann mit zunehmender Bestrahlungsstärke ab.

Es hat sich nun gezeigt, daß der Zusammenhang zwischen  $\delta$  und  $\dot{N}$  über mindestens zwei Größenordnungen von  $\dot{N}$  sich sehr genau durch die folgende empirische Beziehung darstellen läßt:

$$\delta = \frac{E_0}{b} \ln(1 + b\dot{N}). \quad (9)$$

$E_0$  und  $b$  sind temperaturabhängige Materialwerte der Dimension  $1/\dot{N}$ , also  $\text{sec cm}^2$ .  $E_0$  ist gleich der Anfangssteigung der  $\delta$ -Funktion und  $1/b$  gibt den Wert von  $\dot{N}$ , bei dem die Steigung der  $\delta$ -Kurve die Hälfte ihres Anfangswertes erreicht. Das folgt direkt aus der Definition der Empfindlichkeit:

$$E = \frac{d\delta}{d\dot{N}} = \frac{E_0}{1 + b\dot{N}}. \quad (10)$$

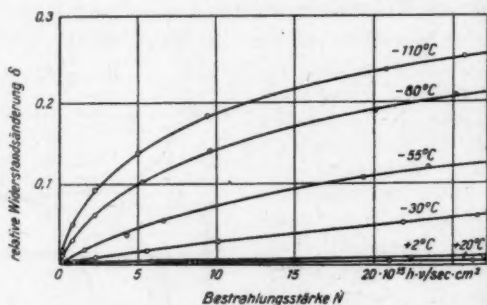


Abb. 12. Die  $\delta$ -Kurven bei verschiedenen Temperaturen

Wie gut diese Formel den Sachverhalt wiedergibt, erkennt man an den ausgezogenen Kurven der Abb. 10 und 12 und vor allem in der logarithmischen Darstellung der Abb. 11, die rechnerisch gewonnen sind, nachdem man aus zwei Wertepaaren von  $\delta$  und  $\dot{N}$  die beiden Größen  $E_0$  und  $b$  ermittelt hat. In der Tabelle

Tabelle

Temp. in Grad C	$E_0$ in $10^{-10}$ sec cm <sup>2</sup>	$b$ in $10^{-16}$ sec cm <sup>2</sup>	$E_0/b$ in $10^{-2}$
+ 20	0,2	0,1	2,0
+ 2	0,5	0,2	2,5
— 30	3,2	0,4	8,0
— 55	11,5	1,4	8,2
— 80	40	5,0	8,0
— 110	69	8,5	8,1
— 170	38	5,2	7,3

sind die Werte von  $E_0$  und  $b$  für verschiedene Temperaturen zusammengestellt. Man entnimmt dieser Tabelle die Feststellung, daß  $E_0/b$  weitgehend unabhängig ist von der Temperatur. (Die ersten Werte für 20 und 2° C sind wegen der Kleinheit der Konstanten  $b$  ungenau.) Während  $E_0$  und  $b$  sich als temperaturabhängige Materialwerte zeigen, ist  $E_0/b$  temperaturunabhängig. Wir werden auf diese Beobachtung später zurückkommen. Hier soll nur noch eine Bemerkung angefügt werden: Wählen wir die Bestrahlungsstärke  $\dot{N} = 1/b$ , also gleich dem Wert, bei dem die Empfindlichkeit auf ihren halben Maximalwert absinkt, dann wird  $\delta = E_0/b \ln 2$ . Nun ist  $E_0/b$  temperaturunabhängiger Materialwert von einigen  $10^{-2}$ , d. h.: Die Empfindlichkeit sinkt bei einem Anteil der lichtelektrischen Elektronen von einigen Prozent auf ihren halben Wert. Dieser Wert ist unabhängig von der Temperatur und damit der absoluten Größe der Empfindlichkeit. Er beträgt im Beispiel der Schicht

- I rund  $5,5 \cdot 10^{-2}$
- II rund  $5,8 \cdot 10^{-2}$
- III rund  $3,4 \cdot 10^{-2}$ .

Diese Tatsache ist für die Deutung des Reaktionsmechanismus von Wichtigkeit.

b) Die Ergebnisse der Untersuchung von An- und Abklingvorgängen werden an einigen in den Abb. 13 bis 15 dargestellten Beispielen erläutert. Der Zeitmaßstab der Abszisse ist durch die Periodenlänge der rechteckigen Lichtimpulse gegeben und beträgt 0,01 Sekunde. Die Ordinaten sind  $\delta$  proportional, aber bei verschiedenen Oszillogrammen nicht untereinander vergleichbar. Für einen besseren Vergleich ist vielmehr die Verstärkung jeweils so geregelt, daß bei Dauerbestrahlung immer die gleiche Ablenkung erreicht wird. Sie ist durch die obere und untere weiße Begrenzungslinie gekennzeichnet.

Die Abb. 13 veranschaulicht die Verhältnisse bei verschiedenen Werten der Bestrahlungsstärke  $\dot{N}$ . ( $\dot{N}$  bedeutet hier die Effektivwerte des Wechsellichtes). Man erkennt deutlich die Abnahme der Trägheit bei steigender Bestrahlungsstärke. Sehr viel ausgeprägter erscheint dieser Einfluß, wenn man die Bestrahlung durch Wechsellicht klein und konstant läßt, dazu aber eine variable „Vorbelichtung“ durch Gleichlicht gibt. Die Ordinate der Oszillogramme ist dann in sehr guter

Näherung direkt proportional der Zahl der durch das Wechsellicht erzeugten lichtelektrischen Elektronen. Die Abb. 14 zeigt nun, wie der zeitliche Verlauf

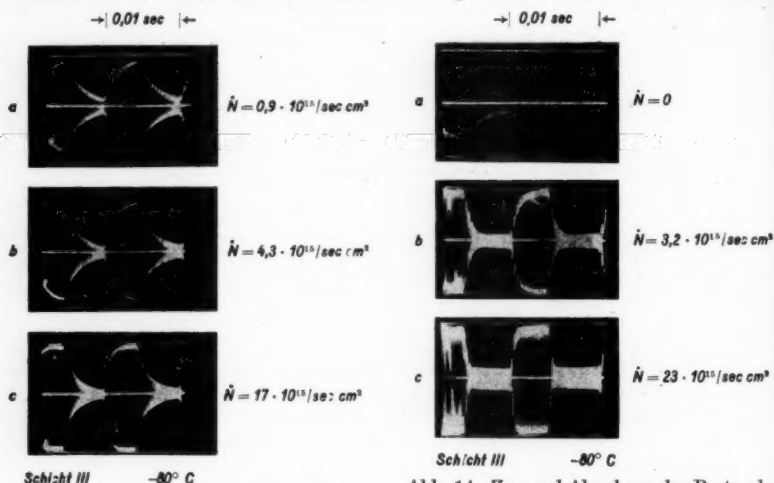


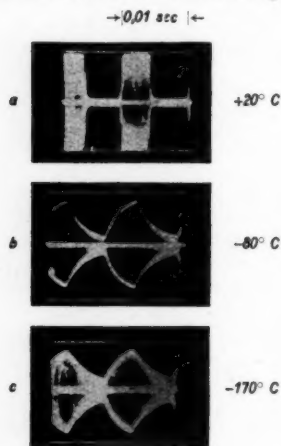
Abb. 13. An- und Abklingkurven bei verschiedenen Bestrahlungsstärken

Abb. 14. Zu- und Abnahme des Bestandes an lichtelektrischen Elektronen bei verschieden starker Vorbelichtung

dieses zusätzlichen Elektronenbestandes bei verschiedenen Vorbelichtungen aussieht. Das obere Teilbild zeigt die An- und Abklingkurve, wenn nur ein schwaches Wechsellicht ( $0,75 \cdot 10^{15}/\text{sec cm}^2$ ) auf die Bleisulfidschicht fällt. Das mittlere Teilbild gilt für eine Schicht, die außer mit Wechsellicht noch mit  $3,2 \cdot 10^{15}$  Lichtquanten/sec  $\text{cm}^2$  Gleichlicht bestrahlt wird, das untere für eine Gleichlichtbestrahlung von  $23 \cdot 10^{15}$  Lichtquanten/sec  $\text{cm}^2$ .

Man wird dieses Verhalten so zu lesen haben: Die Lebensdauer der lichtelektrisch beweglich gemachten Elektronen ist groß bei kleiner Bestrahlungsstärke, also bei kleinem Bestand an lichtelektrischen Elektronen. Die Lebensdauer ist klein bei großer Bestrahlungsstärke, also großem Bestand an lichtelektrischen Elektronen. Die Lebensdauer hat also keineswegs einen vom Bestand unabhängigen konstanten Wert. Wir werden also nicht mit einem einfachen Verlustgesetz für die Wiederanlagerung der optisch beweglich gemachten Elektronen rechnen dürfen. Diese Feststellung ist für eine Deutung wichtig.

Wie Abb. 15 zeigt, hat auch die Temperatur einen erheblichen Einfluß. Bei hohen Temperaturen ist die Trägheit, d. h. die Lebensdauer der Elektronen klein, bei tiefen Temperaturen



Schicht III;  $\dot{N} = 0,3 \cdot 10^{15}/\text{sec cm}^2$

Abb. 15. An- und Abklingkurven einer nicht vorbelichteten Schicht bei verschiedenen Temperaturen



ist sie groß. Wir werden das so zu interpretieren haben: Für die Wiederanlagerung der Elektronen an die Akzeptoren bedarf es eines thermischen Energiebetrages.

Durch die Betrachtung der An- und Abklingkurven haben wir also gefunden, daß die oben konstatierte Empfindlichkeitssteigerung durch Abkühlung und Vermeidung von Vorbelichtung der vergrößerten Lebensdauer der lichtelektrischen Elektronen (bzw. Elektronenfänger) zuzuschreiben ist. Wir werden darauf im folgenden Abschnitt noch näher eingehen.

### 5. Mechanismus der lichtelektrischen Leitung im Bleisulfid

Wie haben wir die soeben besprochenen Ergebnisse zu verstehen? Es soll im folgenden gezeigt werden, daß bereits eine relativ einfache Vorstellung über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitung zu einem weitgehenden, quantitativen Verständnis führt. Gehen wir aus von einem gewissen Bestand  $m$  an Leitungselektronen im Dunkeln und einem zusätzlichen Bestand  $n$  von direkt oder indirekt durch die Belichtung beweglich gemachten Elektronen. Nachdem sich dieser Gleichgewichtsbestand  $m + n$  eingestellt hat, werde die Belichtung unterbrochen. Der Bestand  $m + n$  wird dann auf den Bestand  $m$  abklingen. Für die Geschwindigkeit der Wiederanlagerung der Elektronen machen wir folgenden Ansatz:

$$-\frac{dn_t}{dt} = k \cdot n_t \left( n_t + \frac{m}{c} \right). \quad (11)$$

Wir nehmen also an, daß die Rückbildungsgeschwindigkeit in jedem Augenblick proportional ist dem gerade vorhandenen Bestand  $n_t$  an lichtelektrischen Elektronen und der Adsorptionswahrscheinlichkeit der Elektronenfänger für lichtelektrische Elektronen. Als Elektronenfänger kommen in Frage: 1. die Geburtsorte der lichtelektrischen Elektronen. Ihre Zahl ist ebenfalls  $n_t$ . 2. die Ursprungsorte der thermischen Elektronen, ihre Zahl ist  $m$ . Man wird annehmen müssen, daß sie mit einer anderen Wahrscheinlichkeit zur Bindung der Elektronen führen, als die optisch geschaffenen Akzeptoren. Setzen wir das Verhältnis dieser Adsorptionswahrscheinlichkeiten  $= c$ , dann ist  $\left( n_t + \frac{m}{c} \right)$  proportional der gesamten Adsorptionswahrscheinlichkeit der Elektronenfänger für lichtelektrische Elektronen. Der Proportionalitätsfaktor  $k$  hat in diesem Ansatz die Bedeutung einer Zerfallskonstanten. (Dieser Ansatz entspricht dem Formalismus der bimolekularen Reaktion mit verschiedener Konzentration der Komponenten.)

Für die Bildungsgeschwindigkeit der lichtelektrischen Elektronen setzen wir:

$$\frac{dn_t}{dt} = \eta \dot{N} - k n_t \left( n_t + \frac{m}{c} \right). \quad (12)$$

Der Neubildung beweglicher Elektronen — sie ist proportional der Zahl der je Sekunde auffallenden Lichtquanten, also  $= \eta \dot{N}$  — läuft in jedem Augenblick die Rückbildung entgegen.

Im stationären Zustand, d. h. bei Dauerbelichtung stellt sich ein Gleichgewichtswert  $n$  ein, bei dem Neubildung und Wiederanlagerung einander genau die Waage halten:

$$\eta \dot{N} = k \cdot n \left( n + \frac{m}{c} \right). \quad (13)$$

Durch Auflösen dieser 3 Beziehungen findet man

1. für den Aufbau des Bestandes an lichtelektrischen Elektronen folgenden zeitlichen Verlauf (Anklingkurven):

$$n_t = \frac{2 \eta \dot{N} (e^{Dt} - 1)}{\left(D - k \frac{m}{c}\right) + e^{Dt} \left(D + \frac{k m}{c}\right)} \quad (14)$$

mit der Abkürzung

$$D = \sqrt{4 \eta k \dot{N} + \left(\frac{k m}{c}\right)^2}. \quad (15)$$

Für kleine Bestrahlungsstärken  $\dot{N}$  geht diese Beziehung in eine einfache  $e$ -Funktion über:

$$n_t = \eta \dot{N} \tau_0 (1 - e^{-t/\tau_0}) \quad (16)$$

mit  $\tau_0 = c/k m$  als mittlerer Lebensdauer der optisch beweglich gemachten Elektronen.

2. Entsprechend finden wir für den Abbau des zusätzlichen Elektronenbestandes (Abklingkurven):

$$n_t = n \frac{m}{(m + c n) e^{\frac{k m}{c} t} - c m}. \quad (17)$$

Darin bedeutet  $n$  den Gleichgewichtsbestand, bei dem der Abbau beginnt. Für sehr kleine Werte von  $n$  geht dieser Ausdruck in ein einfaches (radioaktives) Zerfallsgesetz über:

$$n_t = n \cdot e^{-t/\tau_0} \quad (18)$$

mit der o. a. Bedeutung von  $\tau_0$ . Es sei ausdrücklich betont, daß die Lebensdauer  $\tau$  nur bei sehr kleinem Bestande eine Konstante  $\tau_0$  ist.

3. Der Gleichgewichtsbestand hängt bei gegebener Temperatur allein von der Bestrahlungsstärke  $\dot{N}$  ab. Er ist:

$$n = \frac{1}{2k} \left( \sqrt{4 \eta \dot{N} k + \left(\frac{k m}{c}\right)^2} - \frac{k m}{c} \right). \quad (19)$$

Bei sehr kleinen Bestrahlungsstärken gilt

$$n = \eta \dot{N} \tau_0. \quad (20)$$

$n$  ist also proportional der Bestrahlungsstärke  $\dot{N}$ . Bei sehr großen Bestrahlungsstärken wird:

$$n = \sqrt{\eta \dot{N} / k} \quad (21)$$

proportional der Wurzel aus der Bestrahlungsstärke.

## 6. Vergleich mit dem Experiment

Mit diesen Beziehungen haben wir nun mehrere Möglichkeiten des Vergleichs zwischen Theorie und Experiment gewonnen.

a) Betrachten wir zunächst die  $\delta$ -Funktion, also den Zusammenhang zwischen Bestrahlungsstärke und relativem Anteil der lichtelektrischen Elektronen am Gesamtbestand der Elektronen. Sie ist nach dem Experiment:

$$\delta = \frac{E_0}{b} \ln(1 + b \dot{N}). \quad (9)$$

Aus Formel (5) und (19) folgt

$$\delta = \frac{D - \frac{km}{c}}{D + (2c - 1) \frac{km}{c}}. \quad (22)$$

Wir vergleichen am einfachsten, nachdem beide Funktionen in Potenzreihen von  $\dot{N}$  entwickelt worden sind:

$$E_0 \dot{N} - \frac{E_0 b}{2} \dot{N}^2 + \frac{E_0 b^2}{3} \dot{N}^3 - \dots \text{für } \dot{N} \leq \frac{1}{b} \quad (23)$$

$$\left(\frac{\eta \tau_0}{m}\right) \dot{N} - \left(\frac{\eta \tau_0}{m}\right)^2 (c+1) \dot{N}^2 + \left(\frac{\eta \tau_0}{m}\right)^3 (2c^2 + 2c + 1) \dot{N}^3 - \dots \text{für } \dot{N} < \frac{1}{4 \eta \tau_0^2 k}. \quad (24)$$

Der Vergleich der Koeffizienten liefert uns folgende Beziehungen zwischen den Konstanten der empirischen Formel  $E_0$  und  $b$  und den Konstanten des theoretischen Ansatzes  $\eta$ ,  $k$ ,  $m$ ,  $c$ . ( $\tau_0$  ist nichts anderes als  $c/km$ )

$$E_0 = \frac{\eta \cdot c}{k m^2} = \frac{\eta \cdot \tau_0}{m}; \quad \frac{E_0}{b} = \frac{1}{2(c+1)}. \quad (25)$$

Die theoretische  $\delta$ -Formel erhält dann folgende Form:

$$\delta = \frac{\sqrt{4cE_0\dot{N} + 1} - 1}{\sqrt{4cE_0\dot{N} + 1} - 1 + 2c}. \quad (26)$$

In der Abb. 16 ist der zahlenmäßige Vergleich für ein bestimmtes Beispiel ausgeführt. *I* entspricht der theoretischen, *II* der empirischen Funktion. Man sieht, daß innerhalb des Bereiches, für den die Reihenentwicklung und damit der Koeffizientenvergleich gültig war, d. h. bis  $\dot{N} = 1/b = 2 \cdot 10^{15}$  Lichtquanten/sec  $\text{cm}^2$  die Übereinstimmung sehr gut ist. Darüber weicht die theoretische Kurve zunehmend ab. Man wird annehmen müssen, daß bei sehr großen Bestrahlungsstärken noch andere in dem Ansatz (12) nicht erfaßte Größen einen Einfluß gewinnen und die Rückbildungsgeschwindigkeit des zusätzlichen Elektronenbestandes erhöhen. In diesem Sinne würde z. B. ein Glied mit  $n^2$  in der Klammer der Gl. (11) wirken. Wir wollen uns hier mit der gewonnenen Nähe-

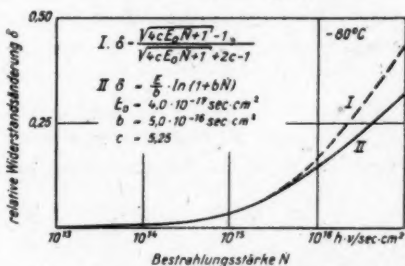


Abb. 16. Die  $\delta$ -Funktion, empirisch und theoretisch

rungslösung begnügen, um so mehr, als die Abweichungen erst bei großen Bestrahlungsstärken beträchtlich werden, bei denen nicht mehr mit Sicherheit sekundäre Einflüsse (z. B. Erwärmung) ausgeschlossen werden können.

b) Eine weitere Vergleichsmöglichkeit zwischen dem Deutungsversuch und den Experimenten bietet sich in den An- und Abklingkurven. Wir wählen hier zur Erläuterung ein konkretes, numerisch besonders einfaches Beispiel. Wir vergleichen für den Sonderfall, daß An- und Abklingkurven bei einem Gleichgewichtsbestand  $n = m/c$  enden bzw. beginnen. Bei diesem Bestand an zusätzlichen Elektronen ist also die gesamte Adsorptionswahrscheinlichkeit der lichtelektrischen Akzeptoren und der thermischen Akzeptoren gleich groß. (s. Definition von  $c$ , Seite 265). Dieser Gleichgewichtsbestand wird erreicht bei

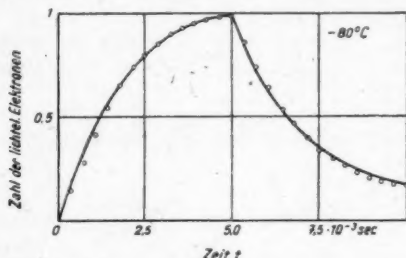


Abb. 17. An- und Abklingkurven nach Messung und Rechnung

einer Bestrahlungsstärke von  $\dot{N} = 2/c \cdot E_0$ , wie sich direkt aus den Formeln (13) und (25) ergibt. Wir haben also ein Oszillogramm, das bei diesem Scheitelwert der Bestrahlungsstärke aufgenommen ist, zu vergleichen mit den beiden Funktionen für den An- und Abklingvorgang, die sich durch Einsetzen von  $n = m/c$  in (14), (17) ergeben. Es ist für den Anklingvorgang

$$\frac{n_t}{n} = \frac{2 \cdot e^{\epsilon t / \tau_0} - 2}{2 \cdot e^{\epsilon t / \tau_0} + 1} \quad (27)$$

und für den Abklingvorgang

$$\frac{n_t}{n} = \frac{1}{2 e^{\epsilon t / \tau_0} - 1}. \quad (28)$$

Die Abb. 17 gestattet diesen Vergleich zwischen Meßpunkten und berechneten Kurven. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Es sei bemerkt, daß die benutzte Bestrahlungsstärke von  $\dot{N} = 3,4 \cdot 10^{18}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$  keineswegs mehr in dem Bereich liegt, in dem für den Elektronenabbau ein einfaches  $e$ -Gesetz gilt.

Wir wollen nun noch betrachten, welche physikalischen Größen in dem empirischen Konstanten  $E_0$  und  $b$  bzw.  $E_0/b$  stecken, deren meßtechnische Bedeutung wir oben erläuterten. Die Empfindlichkeit bei der Bestrahlungsstärke  $\dot{N} = 0$  ist

$$E_0 = \frac{1}{m} \frac{dn}{d\dot{N}} = \frac{\eta \tau_0}{m}. \quad (25)$$

Das besagt: Bei schwacher Belichtung ist die Zunahme des Elektronenbestandes mit der Bestrahlungsstärke  $dn/d\dot{N}$  gleich der optischen Ausbeute  $\eta$  multipliziert mit der Lebensdauer  $\tau_0$ . Durch Abkühlung wird die Lebensdauer und mit ihr die Empfindlichkeit vergrößert.

Der Ausdruck  $E_0/b = 1/2 (c + 1)$  enthält im wesentlichen das Verhältnis der Adsorptionswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Sorten von Elektronenfängern. Es ist naheliegend, daß diese Größe  $c$ , also auch  $E_0/b$  in erster Näherung unabhängig ist von der Temperatur und im wesentlichen von der Natur der Akzeptoren abhängt.

Zum Schluß seien noch einige Zahlenangaben für das Beispiel der Schicht III bei  $-80^\circ \text{C}$  gemacht:

Aus Messungen folgen die Werte:

$$E_0 = 6,4 \cdot 10^{-17} \text{ sec cm}^2$$

$$c = 9,15$$

$$\tau_0 = 2,75 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Die Rechnung liefert dann für

$$m/\eta = 4,5 \cdot 10^{12} / \text{cm}^2.$$

Nehmen wir versuchsweise an, daß

$$\eta = 0,5$$

ist, dann finden wir für den Bestand an Dunkelektronen

$$m = 9 \cdot 10^{12} / \text{cm}^2.$$

Da der Widerstand  $R_D = 10^5 \text{ Ohm}$  und der Elektrodenabstand

$$l = 1 \text{ cm}$$

ist, errechnet sich die Beweglichkeit der Elektronen zu

$$v = 0,7 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Herrn Direktor Dr. Heinrich Hecht bin ich für die Bereitstellung von Mitteln und Möglichkeiten zur Ausführung dieser Arbeit zu tiefem Dank verpflichtet. Meinem unermüdlichen Mitarbeiter Herrn Ing. Kurt Jung danke ich für seine Hilfe, insbesondere bei der konstruktiven Entwicklung. Den Herren Prof. R. W. Pohl und Prof. E. Mollwo sage ich für ihr Interesse und manchen wertvollen Ratschlag meinen Dank.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1948.)

# Zur Energieausbeute der Röntgenstrahlung bei der Fluoreszenz von Calciumwolframat

Von J. Eggert und E. Schopper<sup>1)</sup>

(Mit 2 Abbildungen)

## Inhaltsübersicht

1. Es werden quantitative Messungen der Energieausbeute und der Quantenausbeute an blauleuchtenden Calciumwolframat-Fluoreszenzfolien durchgeführt.
2. Es zeigt sich eine mit wachsender Quantengröße stark abnehmende Quantenausbeute. Die Abnahme der Quantenausbeute ist mit dem Mechanismus der Lumineszenz nach der Elektronentheorie des festen Körpers als eine Energiedissipation in „nichtleuchtende“ Freiheitsgrade zu deuten.
3. Aus den gemessenen Werten des Energieumsatzes der Röntgenquanten in der Fluoreszenzfolie und der Lichtquanten der Fluoreszenz in der photographischen Schicht wird der Verstärkungsfaktor der Folien in Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung erhalten.

## I. Widerspruch zwischen Erwartung und Beobachtung

In der Röntgenphotographie wird die überwiegende Zahl aller Aufnahmen mit Hilfe von Verstärkungsfolien ausgeführt. Es handelt sich hierbei um Schichten — meist von Calciumwolframat, oder auch Zinkcadmiumsulfiden, die unter der Einwirkung der Röntgenstrahlung blaues Fluoreszenzlicht aussenden. Durch Verwendung dieser Folien wird bekanntlich die Belichtungszeit je nach der vorliegenden Strahlenhärte beträchtlich verringert.

Während die Energieausbeute für die direkte Einwirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Schicht durch frühere Arbeiten hinreichend geklärt ist<sup>2)</sup>, besteht bei der Folienaufnahme ein Widerspruch zwischen überschläglicher Erwartung und Beobachtung: Nimmt man beispielsweise an, daß 100 Quanten Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $0,4 \text{ \AA}$  auf eine Verstärkungsfolie auffallen, so werden von dieser bei einer Absorption von etwa 70% 70 Quanten absorbiert. Wenn die Umwandlung der Röntgenstrahlung in blaues Fluoreszenzlicht vollständig ohne jedweden Energieverlust vor sich ginge, so müßten, da ein Röntgenquant von  $0,4 \text{ \AA}$  etwa 10000 Quanten blauen Lichtes von  $4000 \text{ \AA}$  entspricht, diese 70 absorbierten Röntgenquanten 700000 Lichtquanten liefern. Von diesen müßten 20%<sup>2)</sup>, d. h. 140000 Quanten in der photographischen Schicht absorbiert werden, und, wenn beispielsweise statistisch je 100 Quanten blauen

<sup>1)</sup> In den Anfängen zu dieser Arbeit, die schon einige Jahre zurückliegen, erfreuten wir uns der Mitwirkung von Dr. F. Luft, z. Zt. Buenos Aires, wofür wir auch hier unseren Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> J. Eggert u. W. Noddack, Z. Physik 43, 222 (1927); 44, 155 (1927); 51, 796 (1928).



Lichtes zu einem entwickelbaren Korn führen, schließlich 1400 entwickelbare Körner liefern. — Läßt man andererseits die oben angenommenen 100 Röntgenquanten direkt auf die photographische Schicht einwirken, so wird etwa 1%, d. h. 1 Röntgenquant, absorbiert. Dieses eine Röntgenquant führt zu einem entwickelbaren Korn<sup>2)</sup>. — Die Überschlagsrechnung zeigt also, daß durch die gleiche Energie von 100 Röntgenquanten auf dem Wege über die Verstärkungsfolie 1400 entwickelbare Körner geliefert werden, bei direkter Einwirkung jedoch nur eines. Der sich hiernach ergebende Verstärkungsfaktor von 1400 ist jedoch gegenüber dem experimentellen Wert um mehr als eine Zehnerpotenz zu hoch.

Im Hinblick auf die Bedeutung des Fluoreszenzvorganges für die Röntgenphotographie, bei der Verstärkungsfolie und beim Leuchtschirm haben wir es für angebracht gehalten, quantitative Messungen der Energieausbeute an verschiedenartigen Folien auszuführen, da hierüber bisher wenig experimentelle Daten vorliegen<sup>3)</sup>. Die nachstehend mitgeteilten Versuche befassen sich mit blauleuchtenden Fluoreszenzfolien in Verbindung mit unsensibilisierten, blauempfindlichen photographischen Schichten, wie dies in der Röntgenphotographie mit Verstärkungsfolien und Röntgenfilm üblich ist.

## II. Arbeitsverfahren

Als Quantenausbeute  $\varphi$  der Folien bezeichnen wir das reziproke Verhältnis der Zahl der von der Folie absorbierten Röntgenquanten zu der Zahl emittierter Quanten blauen Lichtes. Wir haben zur Bestimmung dieses Verhältnisses jeweils diejenige Röntgendosis ermittelt, die auf eine Verstärkungsfolie einwirken muß, damit deren Fluoreszenzlicht einen Röntgenfilm so belichtet, daß seine Schwärzung nach dem Entwickeln 0,1 bzw. 0,5 Einheiten über dem Schleier beträgt. Diese Energie wurde in Röntgenquanten umgerechnet und zu derjenigen Anzahl Quanten blauen Lichtes in Beziehung gesetzt, die auf den gleichen Röntgenfilm bei gleichzeitiger Entwicklung die gleiche Schwärzung hervorruft. Der Umweg über blaues Licht bedeutet zwar eine gewisse Einschränkung der Meßgenauigkeit, stellt aber eine einfache Methode zur energetischen Ausmessung des Fluoreszenzlichtes dar.

Eine einfache Umrechnung der Röntgendosis in Quanten ist nur mit monochromatischer Strahlung möglich. Wir haben die Untersuchungen für drei verschiedene Strahlungen durchgeführt: mit Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 1,54 Å und mit Ag- $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 0,56 Å. Die nächsthärtere technisch herstellbare Eigenstrahlung von Wolfram mit einer Wellenlänge von 0,21 Å war zu hart. Wenn diese große Härte vielleicht auch zunächst grundsätzlich nicht hätte zu stören brauchen, so ergab sich hier jedoch experimentell die weitere Schwierigkeit, daß die Eigenstrahlung des Wolframs wegen der auftretenden kleinen Beugungswinkel nur sehr schwer von der gleichzeitig vorhandenen Bremsstrahlung getrennt werden konnte. Einfacher ist es, die Bremsstrahlung an der Würfelfläche eines Steinsalzkristalles zu beugen und auf diese Weise einen monochromatischen „Laue-Interferenz-Fleck“ zu erzeugen. Je nach der Neigung zwischen Primärstrahl und Würfelebene läßt sich ja auf diese Weise kontinuierlich jede beliebige im Bremsspektrum vorhandene Wellenlänge aussondern nach der Beziehung  $\lambda = 2d \sin \varphi$ . Für unsere Untersuchungen verwendeten wir eine Wellenlänge  $\lambda = 0,29$  Å.

<sup>2)</sup> E. Rutherford u. R. K. McClung, Physik. Z. 2, 53 (1901); O. Gärtner, Z. techn. Physik 16, 9 (1935).

In den Kreis der Untersuchungen haben wir folgende Folien einbezogen: Zwei Handelsfolien: I und II von mittlerer Zeichenschärfe und Verstärkung.

Ferner 2 Serien von Versuchsfolien mit verschiedener Schichtdicke:

Serie F, *a* bis *f* mit feinem Calcium-Wolframatkorn,

Serie G, *a* bis *f* mit grobem Calcium-Wolframatkorn.

### 1. Charakterisierung der Röntgenstrahlung

Wie erwähnt, war die Strahlenhärte in zwei Fällen durch die Eigenstrahlung der Anode

1. Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ,
2. Ag- $K_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$  gegeben.

Im dritten Falle, bei dem die Wellenlänge  $\lambda = 0,29 \text{ \AA}$  durch Kristallreflexion ausgesondert wurde, wurde die Wellenlänge überschlagsmäßig durch Ausmessung der Winkel und durch Berechnung nach der Bragg'schen Gleichung ermittelt. Eine Kontrollmessung mit einem Seemannschen Monochromator bestätigte diesen Wert. In allen 3 Fällen wurde ferner die Strahlenhärte durch Aufnahme einer Schwächungskurve in Aluminium geprüft.

Die Dosis wurde ionometrisch mittels eines Präzisions-Dosimeters nach Küstner ermittelt. Die hierbei erhaltenen Werte in Röntgeneinheiten ( $r$ ) wurden in Röntgenenergie (erg) umgerechnet, und daraus wieder die Zahl der Röntgenquanten ( $N_R$ ) ermittelt.

Die Umrechnungswerte sind Tabelle 1 nach Messungen von Günther und Tittel <sup>4)</sup> zu entnehmen.

Tabelle 1  
Umrechnung von Röntgeneinheiten ( $r$ ) in Energie (erg) und Quantenzahl ( $N_R$ ).  
Der Einheit  $1 r$  entspricht:

bei Wellenlänge $\lambda$	die Energie $E$ (erg)	die Zahl $N_R$ der Röntgenquanten $N_R = E \cdot \lambda / (h \cdot c)$
$\lambda = 1,54$	10,7	$8,24 \cdot 10^8$
$\lambda = 0,56$	208	$5,88 \cdot 10^9$
$\lambda = 0,29$	1000	$1,45 \cdot 10^{10}$

Die Röntgenbelichtung wurde mit dem Sektorrad nach F. Luft <sup>5)</sup> dosiert, das mit Hilfe eines auf  $\pm 0,1\%$  genau reproduzierbaren, an der Röntgenröhre angebrachten Fallverschlusses je Fall eine Belichtungszeit von 2,00 sec ergab. Die Sektoren waren so eingeteilt, daß Zeitstufen vom Faktor 2 aufbelichtet wurden.

Der Einheitlichkeit der Versuchsbedingungen halber wurde der Röhrenstrom und der Abstand Fokus-Film bzw. Monochromator-Film so gewählt, daß bei allen Belichtungen während einer Fallzeit des Verschlusses nahezu derselbe Dosimeterablauf erhalten und somit etwa dieselbe Dosis auf das Sektorrad aufgestrahlt wurde.

Um den Energieumsatz in der Folie quantitativ zu erfassen, mußte die Absorption der Röntgenstrahlung in der Folienschicht genau bestimmt werden; sie wurde dosimetrisch und photographisch gemessen, im letzteren Falle aus dem Verhältnis der Belichtungszeiten, die bei direkter Einwirkung der Röntgenstrah-

<sup>4)</sup> P. Günther u. H. Tittel, Z. Elektrochem. 7, 646 (1933).

<sup>5)</sup> F. Luft, Veröff. Agfa Bd. IV Leipzig 1935, 206.

lung und vergleichsweise bei Einwirkung derselben Röntgenstrahlung nach Durchgang durch die Folie, zur gleichen Schwärzung führen, wobei natürlich die Folie mit abgewandter Schichtseite auf dem Film liegt. Die gemessenen Werte sind für  $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$  in Tabelle 4 in Abschnitt III, 2 aufgeführt. Eine Folienschicht, deren Dicke  $0,02 \text{ g/cm}^2$  Calciumwolframat entspricht, absorbierte beispielsweise bei

$$\lambda = 0,29 \text{ \AA}: 29\%$$

$$\lambda = 1,54 \text{ \AA}: 82\%$$

$$\lambda = 0,56 \text{ \AA}: 76\%$$

Desgleichen erhielten wir durch Differenzbildung aus der Absorption eines fixierten und eines unfixierten (einseitig begossenen) Röntgenfilms die Absorption der Röntgenstrahlung durch die Bromsilber-Schicht, die für

$$\lambda = 0,29 \text{ \AA} \text{ zu } 1,25\%$$

$$\lambda = 1,54 \text{ \AA} \text{ zu } 35\% \text{ ermittelt wurde.}$$

$$\lambda = 0,56 \text{ \AA} \text{ zu } 8,1\%$$

Die Absorption durch andere im Strahlengang befindliche Körper wie Folienträger, Schichtträger des Röntgenfilms usw. wurde dadurch eliminiert, daß dieselben auch bei der Dosismessung vor dem Dosimeter angebracht wurden.

## 2. Die Absolut-Empfindlichkeit des Röntgenfilms

Die absolute Empfindlichkeit des verwendeten Röntgenfilms läßt sich nach einem von Biltz beschriebenen Verfahren <sup>\*)</sup> ermitteln. Abb. 1 zeigt den Verlauf der spektralen Empfindlichkeit eines Agfa-Röntgen-Superspezialfilms im absoluten Energiemaß. Als Ordinate ist der  $\log A/I^2$  der auf die Flächeneinheit aufgestrahlten Energie in  $\text{erg/cm}^2$  über der Wellenlänge als Abszisse aufgetragen, die zur Schwärzung 0,1 und 0,5 über dem Schleier führt.

Bei der Zuordnung der Energie des von der Fluoreszenzfolie emittierten Lichtes zu derjenigen Energie „blauen“ Lichtes, die gerade auf dem Film die Schwärzung 0,1 oder 0,5 hervorruft, ist zu berücksichtigen, daß einerseits die Folie ein nicht-monochromatisches Spektrum emittiert und andererseits die photographische Schicht nach Abb. 1 eine stark von der Lichtwellenlänge abhängige Empfindlichkeit hat. Wir müssen deshalb das mit der relativen spektralen photographischen Empfindlichkeit gewertete Mittel über das Fluoreszenzspektrum bilden: Es sei durch die Funktion  $J = J(\lambda)$  die Intensitätsverteilung des Fluoreszenzspektrums

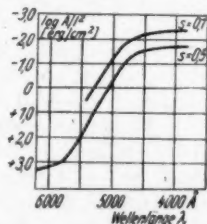


Abb. 1. Absolute spektrale Empfindlichkeit eines Röntgenfilms

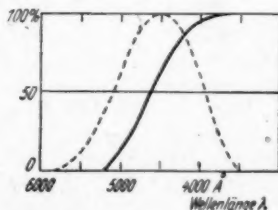


Abb. 2. Relative spektrale Intensität des Fluoreszenzlichtes einer Calciumwolframatfolie (---) und relative spektrale Empfindlichkeit eines Röntgenfilms (—)

<sup>\*)</sup> M. Biltz, Veröff. Agfa Bd. IV, Leipzig 1935, 26. Wir danken den Herren Dr. M. Biltz und Dr. F. G. Kleinschrod für die Durchführung dieser Messungen.

gegeben;  $i_\lambda$  stelle die relative spektrale Intensität des Fluoreszenzlichtes dar, die sich bei den Calciumwolframatn als unabhängig von der Härte der Röntgenstrahlung erweist. Der in Abb. 2 wiedergegebenen Kurve sind eigene Spektralaufnahmen und Angaben in der Literatur<sup>7)</sup> zugrunde gelegt. Ferner bedeute  $e_\lambda$  die relative spektrale Empfindlichkeit der photographischen Schicht, die aus der Kurve der Absolutempfindlichkeit von Abb. 1 hervorgeht. Ihr Verlauf ist für  $S = 0,1$  und  $S = 0,5$  praktisch gleich.

Für den spektralen Schwerpunkt  $\bar{\lambda}$  des Fluoreszenzlichtes in Verbindung mit dem Röntgenfilm können wir dann hinschreiben:

$$e_{\bar{\lambda}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda e_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda d\lambda},$$

wenn  $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$  den Spektralbereich der Folienfluoreszenz darstellt.

Für die aus Abb. 2 zu entnehmenden Daten errechnen wir

$$e_{\bar{\lambda}} = 53 \cdot 10^{-2} \text{ und } \bar{\lambda} = 4600 \text{ \AA} \text{ als}$$

„effektive“ Wellenlänge oder spektralen Schwerpunkt des Fluoreszenzspektrums.

Wir können jetzt diejenige Energie des auf den Film aufgestrahlten Fluoreszenzlichtes, die zur Schwärzung  $S = 0,1$  oder  $S = 0,5$  über dem Schleier führt, gleichsetzen mit der zur Erzielung derselben Schwärzung erforderlichen Energie monochromatischen Lichtes der Wellenlänge  $\lambda = 4600 \text{ \AA}$ , und die dieser Energie entsprechende Zahl der Quanten  $h\nu_{4600}$  je Flächeneinheit ( $N_L/\text{cm}^2$ ) errechnen (Tabelle 2).

Tabelle 2

Die zur Erzielung der Schwärzung  $S = 0,1$  und  $S = 0,5$  auf den Röntgenfilm aufzustrahlende Energie  $\text{cm}^{-2}$  ( $E_L$ ) und Zahl der Quanten  $\text{cm}^{-2}$  ( $N_L$ ) für Licht der Wellenlänge  $\lambda = 4600 \text{ \AA}$

Schwärzung	aufgestrahlte Energie $E_L$ $\text{erg}/\text{cm}^2$	Zahl der Quanten $N_L/\text{cm}^2$
0,1	0,0071	$1,65 \cdot 10^9$
0,5	0,038	$8,80 \cdot 10^9$

Aus der Zahl  $N_L/\text{cm}^2$  der aufgestrahlten Quanten je Flächeneinheit, die eine bestimmte Schwärzung erzeugen, können wir nun noch berechnen, wieviel aufgestrahlte Quanten  $h\nu_{4600}$  im Mittel zu einem entwickelbaren Silberbromidkorn führen. Dazu muß die Zahl der (entwickelten) Körner je Flächeneinheit für eine bestimmte Schwärzung bekannt sein. Wir führen die Rechnung für den Fall  $S = 0,5$  durch: Die mittlere Korngröße  $d$  einer entwickelten photographischen Schicht kann nach Eggert und Küster<sup>8)</sup> mit Hilfe des sogenannten Callier-Quotienten  $Q = S''/S^\#$ , dem Verhältnis der Schwärzung im gerichteten und diffusen Licht, bestimmt werden. Aus der mittleren Korngröße  $d$  ergibt sich die Zahl der Körner/ $\text{cm}^2$  für eine bestimmte Schwärzung  $S^\#$  (im diffusen Licht) zu

$$Z = 2,93 \frac{S^\#}{d^2}.$$

<sup>7)</sup> Siehe z. B. W. de Groot, Philips techn. Rundschau 3, 129 (1939).

<sup>8)</sup> J. Eggert u. A. Küster, Veröff. Agfa Bd. IV, Leipzig 1935, 49.

Mit Hilfe des Callier-Quotienten wurde die mittlere Korngröße  $d = 1,5 \mu$  ermittelt und somit die Zahl der Körner/cm<sup>2</sup> für die Schwärzung  $S^{\#} = 0,5$ :

$$Z = 6,5 \cdot 10^7 \text{ [cm}^{-2}\text{]} \text{ erhalten.}$$

Der Schwärzung  $S = 0,5$  entsprechen also für Licht der Wellenlänge  $\lambda = 4600 \text{ \AA}$

$$\begin{aligned} E_L &= 0,038 \text{ erg/cm}^2 \text{ aufgestrahlte Energie} \\ N_L &= 8,8 \cdot 10^9 \text{ /cm}^2 \text{ aufgestrahlte Quanten} \\ Z &= 6,5 \cdot 10^7 \text{ Körner/cm}^2 \text{ oder} \\ \bar{\varphi} &= \frac{8,8 \cdot 10^9}{6,5 \cdot 10^7} = 135 \text{ aufgestrahlte Quanten/Korn.} \end{aligned}$$

Von diesen aufgestrahlten Quanten sind nur diejenigen photographisch wirksam, die vom Silberbromid absorbiert werden. Bei einer Absorption desselben von etwa 20% der aufgestrahlten Intensität bedeutet dies also, daß im Mittel die Absorption von 27 Quanten  $h\nu_{4600}$  je entwickelbares Korn für den untersuchten Röntgenfilm erforderlich ist. Für andere Lichtwellenlängen ist dieser Wert entsprechend der Funktion  $e_\lambda$  und dem Absorptionsspektrum des photographischen AgBr-Kornes zu korrigieren.

### III. Quantenausbeute, Energieausbeute und Verstärkungsfaktor

Die Quantenausbeute  $\varphi$  der Folie ist folgendermaßen definiert:

$$\varphi = \frac{N_L^*}{N_R} = \frac{\text{Zahl der emittierten Lichtquanten}}{\text{Zahl der absorbierten Röntgenquanten}};$$

die Energieausbeute  $\psi$ :

$$\psi = \frac{E_L^*}{E_R} = \frac{\text{Energie der emittierten Lichtquanten}}{\text{Energie der absorbierten Röntgenquanten}};$$

der Verstärkungsfaktor:

$$V = \frac{\text{Röntgendosis bei direkter Wirkung}}{\text{Röntgendosis mit Fluoreszenzfolie}},$$

die zur Erzielung derselben Schwärzung auf dem Film benötigt werden.

Wir geben in Tabelle 3 eine Zusammenstellung von Meßergebnissen für die untersuchten Folien bei den Wellenlängen  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $0,56 \text{ \AA}$  und  $0,29 \text{ \AA}$ , und zwar für die Versuchsfolien  $F$  und  $G$  jeweils den Mittelwert der Serie.

Die angegebenen Dosis- und Energiebeträge beziehen sich auf die zur Erzielung der Schwärzung  $S = 0,1$  notwendigen Größen. Die Meßreihen für  $S = 0,5$  sind vollständig analog und deshalb nicht wiedergegeben.

Tabelle 3 zeigt zunächst die starke Abhängigkeit der Quantenausbeute und der Energieausbeute von der Quantenenergie  $h\nu$ , die sich im betrachteten Bereich von  $h\nu = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$  bis  $h\nu = 6,82 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$  um 2 Zehnerpotenzen abnehmen.

Der Unterschied innerhalb der einzelnen Folien ist demgegenüber vergleichsweise gering und von der Größenordnung des Faktors 2.

#### 1. Abhängigkeit von der Quantenenergie

Die Abhängigkeit der Energieausbeute  $\psi$  von der Quantgröße zeigt bei allen Folientypen einen analogen Gang. Für Cu-K-Strahlung ist der Wert von  $\psi$  von der Größenordnung 1, d. h. hier findet ein quantitativer Energieumsatz der

Tabelle 3  
Quantenausbeute und Energieausbeute verschiedener Folien

Folie	Strahlen- härte $\lambda$ (Å)	Quanten- energie $h\nu$ (erg)	in der Folie absorbierte Dosis			Quanten- aus- beute $q$	Energie- ausbeute $\eta$
			$r/\text{cm}^2$	$\text{erg}/\text{cm}^2$	$N_R/\text{cm}^2$		
Serie F	1,54	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^6$	870	0,3
	0,56	$3,5 \cdot 10^{-8}$	3,15	68	19,5	85	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	0,29	$6,82 \cdot 10^{-8}$	3,75	375	56,4	29	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Serie G	1,54		1,7	1,8	1,45	1140	0,4
	0,56		1,8	40	11,5	144	$1,8 \cdot 10^{-2}$
	0,29		3,15	315	47,5	35	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Handels- folie I	1,54		2,25	2,4	1,9	870	0,3
	0,56		1,7	36,5	10,5	157	$2,0 \cdot 10^{-2}$
	0,29		1,2	117	17,7	93	$6,1 \cdot 10^{-3}$
Handels- folie II	1,54		1,3	1,4	1,1	1500	0,5
	0,56		1,0	22,5	6,3	262	$3,2 \cdot 10^{-2}$

Röntgenstrahlung in Blaulicht statt entsprechend der Tatsache, daß im Bereiche des UV- und des kurzwelligen, sichtbaren Lichtes  $\eta$  auch ungefähr den Wert 1 hat.

Es erhebt sich nun die Frage: Welches sind die Gründe der offensichtlich starken Energiedissipation bei den höheren Quantgrößen z. B. der Silberstrahlung, die nur noch mit einem energetischen Wirkungsgrad von einigen Prozenten in der Folie in blaues Fluoreszenzlicht umgewandelt wird? Bei einer Quantenausbeute der Größenordnung 1 muß offenbar die absorbierte Quantenergie praktisch vollständig auf das Leuchtatome übergehen, ohne eine photochemische Reaktion zu bewirken oder an andere Freiheitsgrade des Atomverbandes abgeführt zu werden, wie beispielsweise Gitterschwingungen im Kristall und strahlungslose Übergänge durch Energieabgabe der angeregten Elektronen an das Kristallgitter. In Tabelle 3 fällt auf, daß die  $r$ -Werte, also Größen, die der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlung proportional sind, und welche die zur Erzielung derselben Fluoreszenzlichtintensität (Filmschwärzung) erforderlichen Dosisbeträge darstellen, für alle Folien nur wenig von der Quantgröße abhängen. Hier liegt daher offensichtlich eine für beide Erscheinungen gemeinsame Gesetzmäßigkeit vor, die sich aus der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung höherer Quantenergie mit der Materie ergibt.

Letztere erfolgt bei Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen über Photo- und Compton-Elektronen, die mit zunehmender Quantgröße energiereicher werden. Nun ist aber verständlicherweise der Wirkungsgrad einer Strahlung (bezogen auf absorbierte Quanten) in bezug auf Anregung und Ionisierung am günstigsten, wenn an Stelle weniger, energiereicher Sekundärer viele Sekundäre erzeugt werden, deren Energie gleich oder wenig größer als die Ionisierungsenergie oder Anregungsenergie z. B. der Terme des Fluoreszenzspektrums ist. Bei den Kristallphosphoren der Fluoreszenzfolie kommt hinzu, daß die energiereichen Sekundärelektronen harter Strahlung in höherem Maße durch wärmebildende Vielfachstöße des Kristallgitters Energie verlieren als energiearme. Und schließlich ist nach Möglich und Rompe<sup>9)</sup>

<sup>9)</sup> F. Möglich u. R. Rompe, Z. techn. Physik 40, 11 (1940). N. Riehl, Physik u. techn. Anwendungen der Lumineszenz, Berlin 1941.



die Wahrscheinlichkeit mehrquantiger strahlungsloser Elektronenübergänge um so größer, je höher das angeregte Elektron in das Leitfähigkeitsband gehoben wird, d. h. je höher die Anregungsenergie ist. Durch Quanten höherer Energie werden also in zunehmendem Maße „schädliche“ Freiheitsgrade des Atomverbandes angeregt. Es ist vielleicht trivial zu sagen, daß somit eine der Aufgaben der Fluoreszenzfolie in der Röntgenphotographie darin besteht, die Quantenenergie der Röntgenstrahlung mit günstigem Wirkungsgrad in die kleineren Energiebeträge der Lichtquanten zu zerspalten.

Der Unterschied der Quantenausbeute vom Faktor 2 etwa, der zwischen den einzelnen Folientypen nach Tabelle 3 besteht, ist offensichtlich — wie von der Praxis her seit langem bekannt — durch die Art des verwendeten Calciumwolframat bedingt. Die größere Quantenausbeute der Handelsfolien ist einerseits auf die Verwendung eines solchen besonders wirksamen Fluoreszenzmaterials zurückzuführen, andererseits aber durch ihre größere Schichtdicke (vgl. III, 2) bedingt, was sich insbesondere in der Abnahme der erforderlichen Röntgendosis bei harter Strahlung nach Tabelle 3 erweist.

## 2. Die photographische Auswertung des Fluoreszenzlichtes

Die starke Abnahme der Quantenausbeute in der Fluoreszenzschicht für die höheren Quantenenergien legte es nahe, zu prüfen, ob nicht etwa bei harter Strahlung die in tiefer gelegenen Folienschichten absorbierte und in Fluoreszenzlicht umgewandelte Röntgenenergie durch Lichtabsorption und Streuung in der Folie unvollständig zur Wirkung komme, wie dies von Glocker, Kaupp und Wiedemann<sup>10)</sup> für sehr dicke Fluoreszenzschichten festgestellt wurde. Wir haben deshalb

Tabelle 4  
Erforderliche Röntgendosis zur Erzielung der Schwärzung  $S = 0,1$  oder  $S = 0,5$  auf Röntgenfilm mit Fluoreszenzfolien verschiedener Dicke

Folie	Fluoreszenzschicht g/cm <sup>2</sup> Ca WO <sub>4</sub>	Ab- sorption in % für $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$	$S = 0,5$		$S = 0,1$	
			aufgestr.	absorb.	aufgestr.	absorb.
			Dosis r/cm <sup>2</sup>	Dosis r/cm <sup>2</sup>	Dosis r/cm <sup>2</sup>	Dosis r/cm <sup>2</sup>
Serie Fa	0,01	38	$20,5 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,45 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$
Serie Fb	0,02	75,5	11,8	8,8	5,7	4,20
Serie Fc	0,03	90	7,2	6,5	2,85	2,55
Serie Fd	0,04	95,5	7,8	7,4	3,15	3,00
Serie Fe	0,05	98,2	7,4	7,2	3,0	3,00
Serie Ff	0,06	99,4	7,5	7,5	2,85	2,85
				$7,5 \cdot 10^{-3}$		$3,85 \cdot 10^{-3}$
Serie Ga	0,01	38	$21,5 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$
Serie Gb	0,02	76	11,4	8,7	3,15	2,40
Serie Gc	0,03	90	6,6	6,0	2,25	1,80
Serie Gd	0,04	95,5	4,05	3,9	1,65	1,50
Serie Ge	0,05	98,2	3,6	3,6	1,68	1,65
Serie Gf	0,06	99,4	4,2	4,2	1,59	1,65
				$3,9 \cdot 10^{-3}$		$1,86 \cdot 10^{-3}$
Handelsfolie I	0,175	$\sim 100$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$

<sup>10)</sup> R. Glocker, E. Kaupp u. H. Wiedemann, Ann. Physik 85, 313 (1928).

von den Folientypen *F* und *G* je eine Serie von 6 Folien verschiedener Schichtdicke mit 0,01; 0,02; ... 0,06 g/cm<sup>2</sup> Calciumwolframat untersucht. Das Schichtgewicht der Handelsfolie I beträgt vergleichsweise 0,175 g/cm<sup>2</sup> Calciumwolframat. Ein Beispiel der Untersuchungsergebnisse zeigt Tabelle 4, und zwar für Silberstrahlung diejenigen Dosiswerte, die zur Schwärzung  $S = 0,1$  oder  $S = 0,5$  auf dem Röntgenfilm führen.

Die Beträge der in Folien verschiedener Dicke zu absorbierenden Dosis unterscheiden sich demnach höchstens um den Faktor 2, und zwar erfordern die dünnen Folien sogar eine höhere Röntgendosis. Ein wesentlicher Lichtverlust durch Absorption und Streuung ist also in Folien der untersuchten Dicke noch nicht festzustellen. Dagegen ist zu berücksichtigen, daß derjenige Anteil des Folienlichtes, der in den vom Film abgewandten Halbraum emittiert wird, nur durch Reflexion an der hochglänzend weißen Folienunterlage auf den Film gelangt. Bei einem Reflexionsvermögen der Unterlage von etwa 80% schätzen wir den Intensitätsverlust durch Reflexion und Raumwinkelverluste auf etwa 50% der Gesamtfluoreszenz und müssen also die nach unserem Meßverfahren gewonnenen Werte der Fluoreszenzausbeute noch mit dem Faktor 1,5 multiplizieren. Diese Korrektur ist an den Daten von Tabelle 3, die die reinen Meßergebnisse enthalten, nicht angebracht.

### 3. Der Verstärkungsfaktor

Aus den mitgeteilten Daten berechnen wir jetzt den für die praktische Anwendung der Fluoreszenzfolien in der Röntgenphotographie wichtigen Verstärkungsfaktor nach der bereits gegebenen Definition. Wir führen die Rechnung für die Handelsfolie I und einseitig begossenen Film durch:

Angenommen, es wirken 1000 Röntgenquanten  $h\nu_{0,29}$

a) direkt auf den Film, b) auf den Röntgenfilm in Verbindung mit der Folie.

a) Bei direkter Einwirkung der Röntgenstrahlung werden bei einer Absorption der AgBr-Schicht von 1,25% 12,5 Röntgenquanten absorbiert, die 12,5 Silberkörner nach der Entwicklung liefern.

b) In der Folie werden 86% der aufgestrahlten Quanten  $= 860 h\nu_{0,29}$  absorbiert.

Diese ergeben nach Tabelle 3

$N_L = 860 \cdot 93 = 80000$  Lichtquanten  $h\nu_{4600}$ ; diese wiederum liefern, wenn im Mittel je entwickelbares Silberkorn 135  $h\nu_{4600}$  aufgestrahlt werden müssen,  $Z = 590$  Silberkörner.

Somit ist der Verstärkungsfaktor  $V'_{0,29} = \frac{590}{12,5} = 47$ . Dieser Verstärkungsfaktor ist nach III, 2 noch infolge unvollständiger Reflexion des Fluoreszenzlichtes mit dem Faktor 1,3 zu korrigieren, so daß der wahre Verstärkungsfaktor  $V_{0,29} = 70$  wird. Analog ergaben sich die Werte  $V_{0,56} = 21$  und  $V_{1,54} = 27$  einschließlich der genannten Korrektur.

Verglichen mit den Erfahrungen der medizinischen Diagnostik, die mit Strahlungen von etwa  $\lambda = 0,4 \text{ \AA}$  arbeitet, erscheint der Wert  $V = 70$  etwas zu hoch,

denn in der Praxis pflegt man mit  $V = 25$  bis  $30$  zu rechnen<sup>11)</sup>, Werte, die bei unseren Versuchen erst für längere Wellen auftreten. Dieser Unterschied dürfte vermutlich daran liegen, daß unsere Annahme, jedes absorbierte Röntgenquant mache nur ein Korn entwickelbar, für höhere Quantgrößen, etwa  $\lambda < 0,4$  bis  $0,5 \text{ \AA}$  nicht mehr zutrifft. Hierfür spricht einmal eine Beobachtung, die wir früher<sup>12)</sup> über das Anwachsen der Körnigkeit entwickelter photographischer Schichten mit abnehmender Wellenlänge der verwendeten Strahlung gemacht haben, und zum anderen der Umstand, daß man bei sehr silberreichen Schichten die von den ausgelösten Elektronen gebildeten Kornketten unmittelbar erkennen kann<sup>13)</sup>. In gleiche Richtung weisen schließlich Betrachtungen, die Hörlin und Hicks im Anschluß an eine sehr eingehende Untersuchung über die photographische Wirkung von Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge angestellt haben<sup>14)</sup>. — Nimmt man also an, daß nicht nur ein Korn, sondern statistisch 1,5 bis 2 Körner je absorbiertes Röntgenquant (im Gebiet unserer Versuche und mit der von uns verwendeten Schichtart) entwickelbar werden, so kommt man für den Verstärkungsfaktor zu Werten, die mit der Praxis sehr befriedigend übereinstimmen.

Es ist noch zu bemerken, daß der Verstärkungsfaktor für Silberstrahlung ein Minimum aufweisen muß. Das hat seinen Grund darin, daß das Bromsilber für Silberstrahlung eine Empfindlichkeitsresonanz besitzt, so daß der Anteil der direkten Röntgenstrahlwirkung bei  $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$  gegenüber der Folienwirkung an gleichen Schwärzungen vergleichsweise wesentlich höher ist, als im Falle der Kupferstrahlung oder der Strahlung  $\lambda = 0,29 \text{ \AA}$ .

Die in dieser Arbeit beschriebenen und in der Agfa-Filmfabrik Wolfen ausgeführten Versuche reichen schon bis in das Jahr 1938 zurück und mußten in der folgenden Zeit wiederholt unterbrochen werden; sie sollten noch in mancher Richtung überprüft und ergänzt werden. Da hierfür vorerst keine Gelegenheit besteht, entschlossen wir uns zu dem vorliegenden ehrenvollen Anlaß, unsere Ergebnisse in der jetzigen Form bekannt zu geben.

<sup>11)</sup> Vgl. z. B. J. Eggert, Einführung in die Röntgenphotographie, 6. A. S. Hirzel, Leipzig 1933, S. 26.

<sup>12)</sup> J. Eggert u. E. Schopper, Agfa Veröff. Band VI (1937), S. 165.

<sup>13)</sup> Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Dr. W. F. Berg (London).

<sup>14)</sup> H. Hoerlin and V. Hicks, Nondestructive Testing Vol. VI (1947) und nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Dr. H. Hörlin (Binghamton N. Y.).

Zürich, Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule.  
Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1948.)

## **Bestimmung sehr hoher Temperaturen aus den Breiten von Spektrallinien**

Von P. Schulz

(Mit 4 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

Es wird über Untersuchungen zur Bestimmung von Elektronendichte und Temperatur aus der „Elektronenstoßbreite“ von Spektrallinien berichtet. Hohe Terme, insbesondere solche großer Azimutalquantenzahl, werden empfindlich durch den quadratischen Starkeffekt beeinflusst. In Hochdruckentladungen sind, wenn von extrem hohen Termen abgesehen wird, die durch die Elektronen bzw. Ionen hervorgerufenen elektrischen Felder so schwach, daß im Mittel die Störungen durch Starkeffekt vernachlässigbar klein sind. Bei der thermischen Bewegung der Plasmapartner kommen jedoch in großer Anzahl nahe Passagen zwischen angeregten Atomen und Elektronen bzw. Ionen vor, die zwar sehr kurze aber intensive Störungen verursachen. Dadurch tritt eine Verbreiterung der entsprechenden Terme ein, die proportional der Stoßzahl, d. h. praktisch proportional der Anzahl der Elektronen im  $\text{cm}^3$ , ist. Im Hg-Hochdruckplasma werden die 3 D-Terme überwiegend durch Elektronenstoß verbreitert. Aus ihrer Breite kann die Elektronendichte bestimmt und hieraus mittels der Saha-Gleichung die Temperatur berechnet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die in diese Gleichung eingehende „effektive“ Ionisierungsspannung um einen geringen Betrag gegenüber der Ionisierungsspannung freier Atome herabgesetzt ist.

Mit den elektrischen Entladungen durch Gase bei hohen Drucken ist die Erzeugung außerordentlich hoher und zeitlich konstanter Temperaturen möglich geworden. Jedoch stehen ihrer genauen Bestimmung große Schwierigkeiten entgegen. Eine Messung mit Thermometern oder Thermoelementen ist nicht durchführbar, da hierbei notwendigerweise eine körperliche Sonde in den Bogen gebracht werden muß. Diese entzieht dem umgebenden Gas durch Abstrahlung und Ableitung fortgesetzt Wärme und bewirkt derartige Störungen des Gasplasmas, daß die angezeigte Temperatur beträchtlich von der wirklich vorhandenen abweicht. So haben schon Küch und Retschinsky<sup>1)</sup> im Jahre 1906 eine Messung der Temperatur in einem Quecksilberbogen mit einem Thermoelement durchzuführen versucht und sind dabei auf Temperaturwerte bis zu  $1700^\circ$  gekommen, während, wie man heute weiß, die Temperatur tatsächlich mehrere tausend Grad beträgt. Doch auch ohne die Rückwirkung auf das Gasplasma wäre eine Messung nach diesem Verfahren unmöglich, da die Thermosonde auf die hohe Bogen temperatur gelangen müßte und es keinen Werkstoff gibt, der hierbei nicht augblicklich

<sup>1)</sup> R. Küch und T. Retschinsky, Ann. Physik 20, 563 (1906).

durch Verdampfung zerstört würde. Pyrometrische Methoden versagen ebenfalls, da die — im allgemeinen vorwiegend linienhafte — Strahlung nicht annähernd mit der eines schwarzen Körpers übereinstimmt. Man ist deshalb bei der Temperaturbestimmung in Hochdruckbögen auf andere Methoden angewiesen.

Eine angenäherte Ermittlung der Temperatur erlaubt die Aufstellung der Energiebilanz der Bogensäule, wobei die Temperatur gerade so angenommen werden muß, daß die Energie abführenden Prozesse, wie z. B. Abstrahlung und Wärmeleitung, die hineingesteckte elektrische Energie aufzehren. Mittels solcher Abschätzungen sind von Elenbaas<sup>2)</sup> Temperaturen in Quecksilberbögen, von Mankopff<sup>3)</sup> in Kohle- und von Suits<sup>4)</sup> in Stickstoffbögen bestimmt worden.

In einer Reihe von Untersuchungen, die durchwegs bei Atmosphärendruck ausgeführt wurden, ist das Verhältnis von Druck und Dichte benutzt worden, um nach den Gasgesetzen die Temperatur zu berechnen. Die Dichte wurde dabei aus der Absorption weicher Röntgenstrahlen<sup>5)</sup> bzw. aus der Reichweite von  $\alpha$ -Strahlen<sup>7)</sup> ermittelt. Auf ähnliche Art wurde auch die Messung der Schallgeschwindigkeit zur Temperaturbestimmung herangezogen<sup>6)</sup>.

Bei diesen Untersuchungen muß entweder quer zum Bogen gemessen werden, wobei unvermeidlich große Teile der kalten Randzone miterfaßt werden und deshalb spezielle Annahmen über den Dichteverlauf senkrecht zur Bogenachse nötig sind, oder es muß eine Messung längs der Achse durchgeführt werden. Letztere läßt sich nur bei Verwendung von besonders konstruierten Elektroden ausführen, wodurch die Bogeneigenschaften merklich beeinflusst werden. Bei Molekülgasen ist zudem noch die Dissoziation der Moleküle zu berücksichtigen.

Frei von diesen Nachteilen sind spektroskopische Methoden. Hierbei wird jede Rückwirkung auf die Bogeneigenschaften vermieden und es werden gerade die Teile des Bogens zur Messung herangezogen, die ausstrahlen, d. h. es erfolgt zwangsläufig eine Begrenzung auf die eigentlich interessierenden Teile.

Die Linienverbreiterung durch Dopplereffekt kann in Hochdruckentladungen nicht zur Temperaturmessung benutzt werden, da die Breiten der Spektrallinien bei den hohen Drucken schon von vornherein so groß sind, daß die Dopplerbreite völlig überdeckt wird.

Mit Erfolg sind die Intensitäten der ausgestrahlten Spektrallinien zur Temperaturbestimmung herangezogen worden. Da Absolutmessungen der Linienintensitäten nur schwer und relativ ungenau durchführbar sind, ist meistens das Intensitätsverhältnis mehrerer Spektrallinien verwandt worden<sup>8a)</sup>. Diese Methode wurde vor allem von Ornstein<sup>8)</sup> und Mitarbeitern ausgebildet. Dabei haben sich

<sup>2)</sup> W. Elenbaas, *Physica* **1**, 211 (1934).

<sup>3)</sup> R. Mankopff, *Z. Physik* **120**, 228 (1941).

<sup>4)</sup> C. G. Suits, *J. App. Phys.* **10**, 728 (1939).

<sup>5)</sup> A. v. Engel u. M. Steenbeck, *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* **10** (H. 2), 155 (1931); ebenda **13** (H. 1), 89 (1933).

<sup>6)</sup> C. Kenty u. W. J. Karash, *Physic. Rev.* **60**, 66 (1941).

<sup>7)</sup> A. v. Engel u. M. Steenbeck, *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* **12** (H. 1), 74 (1933).

<sup>8)</sup> C. G. Suits, *Physics* **6**, 315 (1935).

<sup>8a)</sup> s. jedoch: W. Elenbaas, *Philips Research Rep.* **2**, 20 (1947).

<sup>9)</sup> L. S. Ornstein, *Z. Physik* **32**, 517 (1931); L. S. Ornstein u. H. Brinkmann, *Proc. Acad. Amsterdam* **34**, 33, 498 (1931); *Physica* **1**, 797 (1934); L. S. Ornstein u. W. R. van Wijk, *Proc. Acad. Amsterdam* **33**, 44 (1930); L. S. Ornstein, H. Brinkmann u. A. Banner, *Z. Physik* **77**, 72 (1932); A. M. Kruithof, *Physica* **10**, 493 (1943).



als besonders gut geeignet die Bandenspektren erwiesen<sup>10)</sup>, bei denen die Temperatur aus dem Intensitätsverlauf der Rotationslinien einer Schwingungsbande sowie aus dem Intensitätsverhältnis mehrerer Schwingungsbanden ermittelt wurde. Vorwiegend wurden die Cyan- und C<sub>2</sub>-Banden benutzt<sup>11)</sup>. Diese Messungen setzen naturgemäß die Anwesenheit der entsprechenden Banden voraus und beschränken sich daher im wesentlichen auf den Luftlichtbogen, meistens auf den Kohlebogen. Zudem ist zu beachten, daß die Intensitätsverteilung innerhalb von Rotations-schwingungsbanden oder Rotationsbanden durch die bei etwa eintretenden chemischen Reaktionen frei werdende Energie verfälscht werden kann, wie z. B. bei den Rotationslinien des Al O festgestellt wurde<sup>12)</sup>.

Schließlich sind Temperaturabschätzungen unter Benutzung des Wienschen Gesetzes von Finkelnburg und Schluge<sup>13)</sup> am Plasma des Hochstromkohlebogens vorgenommen, dessen linienreiches Spektrum sie als Quasikontinuum ansetzen.

Im folgenden soll über Temperaturbestimmungen aus der Elektronen- bzw. Ionenstoßverbreiterung von Spektrallinien, die vor einiger Zeit durchgeführt wurden, berichtet<sup>14)</sup> sowie einige Verbesserungen und ergänzende Überlegungen mitgeteilt werden. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß hochgelegene Terme der Atome im Gasplasma vornehmlich durch die elektrischen Felder der Elektronen und Ionen gestört werden. Maßgeblich für diese Störung ist der quadratische Stark-effekt. Bei der Wechselwirkung eines hoch angeregten Atoms mit einem Elektron bzw. Ion tritt eine Frequenzänderung des Terms ein, die

$$\Delta\nu = \frac{C}{r^4} \quad (1)$$

beträgt. Dabei bedeuten:  $C$  die Konstante des quadratischen Starkeffekts für den zur Betrachtung herangezogenen Term,  $r$  den Abstand zwischen dem angeregten Atom und dem störenden Elektron bzw. Ion. Die Konstante für den quadratischen Starkeffekt nimmt sehr rasch mit der wahren Quantenzahl zu, nämlich mit der 7. Potenz und ist besonders groß bei Zuständen mit hoher Azimutalquantenzahl, also z. B. für die  $D$ -,  $E$ -Terme. Bei den in Hochdruckentladungen vorkommenden Elektronen- bzw. Ionendichten sind die mittleren Abstände so groß, daß, wenn von extrem hohen Termen abgesehen wird, die Störung im allgemeinen vernachlässigbar klein ist. Doch kommen bei der thermischen Bewegung sehr nahe Passagen zwischen angeregten Atomen und Elektronen bzw. Ionen vor. Hierbei treten, da die Wechselwirkungskräfte mit einer hohen Potenz vom Abstand abhängen, plötzlich sehr kurze, stoßartige Störungen in Erscheinung. Klassisch betrachtet ergibt sich das folgende Bild. Das Atom strahlt überwiegend ungestört. Nur bei enger Annäherung von einem strahlenden Atom und einem Elektron bzw.

<sup>10)</sup> Siehe auch R. T. Birge, *Astrophys. Journ.* **55**, 273 (1922).

<sup>11)</sup> Vgl. auch W. Lichte-Holtgreven u. H. Maecker, *Z. Physik* **105**, I (1937); O. S. Duffendack u. J. M. LaRue, *Journ. opt. soc. Am.* **31**, 146 (1941); M. M. Smith-Miessen u. J. L. Spier, *Physica* **9**, 193, 422 (1942); J. L. Spier u. J. A. Smith, *Physica* **9**, 597 (1942).

<sup>12)</sup> P. Coheur, *Physica* **8**, 175 (1941).

<sup>13)</sup> W. Finkelnburg u. H. Schluge, *Z. Physik* **119**, 206 (1942).

<sup>14)</sup> P. Schulz, *Z. Physik* **114**, 435 (1939); ebenda **119**, 167 (1942); *Techn. Wiss. Abh. Osram* **5**, 88 (1943); R. Rompe u. P. Schulz, *Z. Physik* **118**, 269 (1941); P. Schulz u. W. Weizel, *Z. Physik* **122**, 697 (1944).



Ion tritt eine Störung auf. Sie ist aber so kurz im Verhältnis zur gesamten Strahlungsdauer, daß der Anteil der gestörten Frequenzen verschwindend gering ist. Nach der stoßartigen Störung setzt die Strahlung wieder mit derselben Frequenz ein. Doch ist sie nicht mehr in Phase mit der ursprünglichen Schwingung. An Stelle einer — infolge Strahlungsdämpfung langsam abklingenden — Schwingung erscheint eine Reihe abgehackter Schwingungszüge. Eine Fourierzerlegung dieser abbrechenden Schwingungszüge ergibt ein ganzes Band von Frequenzen, die sich um die Maximalfrequenz  $\nu_0$  lagern. Eine Spektrallinie besteht hiernach nicht mehr aus einer einzigen Frequenz, sondern hat eine Struktur und damit eine gewisse Breite.

Diese klassischen Betrachtungen können in die Quantentheorie übertragen werden. Dabei treten nur relativ geringe quantitative Änderungen ein. Es erscheinen nun die Breiten der kombinierenden Terme, aus denen sich die Linienbreite additiv zusammensetzt.

In Abb. 1 ist die Intensitätsverteilung einer stoßverbreiterten Spektrallinie wiedergegeben. Die Größe der Verbreiterung wird durch die Halbwertsbreite  $\delta$ , das ist der Abstand der Frequenzen, für die die Intensität auf den halben Maximalwert gesunken ist, festgelegt. Die Halbwertsbreite ist proportional der Stoßzahl und damit proportional der Anzahl der störenden Teilchen, d. h. in diesem Fall proportional der Anzahl  $N^*$  der Elektronen bzw. Ionen im  $\text{cm}^3$ . Bei der genauen Berechnung der Halbwertsbreite trat zunächst eine für die Stoßtheorie typische Schwierigkeit auf. Naturgemäß verursachen auch beliebig entfernte Vorbeiflüge noch gewisse Phasenänderungen und es steht nicht von vornherein fest, bis zu welchen Phasensprüngen Passagen von angeregten Atomen und störenden Teilchen als Stöße zu rechnen sind. Man hat zunächst Werte hierfür willkürlich festgesetzt. Meistens sind alle diejenigen Passagen als Stöße gezählt worden, bei denen Phasenänderungen  $\Delta\omega \geq 1$  (in Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$ ) eintreten. Diese Annahme hat auch Unsöld<sup>15)</sup>, der die Berechnung von Elektronen- bzw. Ionenstoßbreiten zum ersten Male durchgeführt hat, gemacht. Erst neuerdings ist es Lindholm<sup>16)</sup> durch eine ins einzelne gehende Analyse aller möglichen Phasenstörungen gelungen, diese Frage einer weitgehenden quantitativen Lösung zuzuführen. Danach kommt man zur Übereinstimmung mit der ausführlichen Durchrechnung, wenn alle diejenigen Passagen als Stöße gezählt werden, bei denen die eintretenden Phasenänderungen  $\Delta\omega \geq 0,64$  sind. Die Abweichungen, die sich für die Halbwertsbreiten gegenüber der ursprünglichen Unsöld'schen Beziehung ergeben, betragen etwa 30%. Unter Berücksichtigung der Lindholmschen Betrachtungen folgt für die Elektronen- bzw. Ionenstoßbreite:

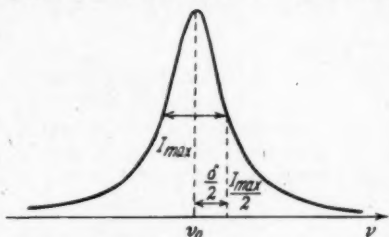


Abb. 1. Intensitätsverteilung einer stoßverbreiterten Spektrallinie

$$\delta = 50,3 \cdot 10^{-10} T^{1/2} C^{1/2} \left( \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)^{1/2} N^* \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

<sup>15)</sup> A. Unsöld, Z. Astrophys. 12, 56 (1936).

<sup>16)</sup> E. Lindholm, Diss. Uppsala 1942; Arkiv f. Mat., Astron. och Fysik 32 A, N:017 (1945).

Darin bedeuten:  $C$  die Konstante für den quadratischen Starkeffekt,  $\mu_1$  das Atomgewicht des strahlenden Atoms,  $\mu_2$  dasjenige des Elektrons bzw. Ions,  $T$  die absolute Temperatur.

Aus der Halbwertsbreite kann unter Verwendung von Gleichung (2) die Elektronen- bzw. Ionendichte bestimmt werden. Es ist hierbei zwar die Kenntnis der Temperatur notwendig. Da diese aber nur mit der 6. Wurzel eingeht, genügt zunächst ein sehr roher, durch ungefähre Abschätzung gewonnener Wert.

Aus der Elektronendichte ist die Temperatur leicht mittels der Saha-Gleichung zu berechnen. Diese Gleichung gilt wegen des im Bogen herrschenden thermischen Gleichgewichtes und stellt eine Beziehung dar, die die Elektronendichte mit der Temperatur verknüpft. Sie lautet:

$$\frac{p x^2}{1 - x^2} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_0} \frac{k T (2 \pi k T m)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{e V_i}{k T}} \quad (3)$$

Darin bedeuten  $x$  den Ionisierungsgrad,  $p$  den Druck,  $k$  die Boltzmannsche Konstante,  $m$  die Elektronenmasse,  $h$  die Plancksche Konstante,  $e$  die elektrische Elementarladung und  $V_i$  die Ionisierungsspannung.  $\sigma_0$ ,  $\sigma_i$ ,  $\sigma_e$  sind die Zustandssummen der neutralen Atome, Ionen bzw. Elektronen. Bei atomaren Gasen sind in  $\sigma_i$  und  $\sigma_0$  nur Anregung und Spin zu berücksichtigen. Es ist:

$$\sigma = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{k T}},$$

wobei der Index  $n$  bei Atomen über alle Anregungszustände des normalen Atoms, bei Ionen über alle Anregungszustände des Ions läuft. Bei freien Elektronen ist nur der Spin zu berücksichtigen. Es ist demnach  $\sigma_e = 2$ .

Bei den in Hochdruckentladungen vorkommenden Temperaturen trägt nur der Grundzustand mit  $E_n = 0$  merklich zu den Zustandssummen bei und es gilt somit für die Atome bzw. Ionen:

$$\sigma = g_0,$$

wobei  $g_0$  das statistische Gewicht des Grundzustandes bedeutet. Beim Quecksilber z. B. ist der Grundzustand des normalen Atoms ein Singulettterm und somit  $\sigma_0 = g_0 = 1$ . Das Ion gehört dem Dublettsystem an. Es ist demnach  $\sigma_i = g_0 = 2$ .

Außerdem ist bei den praktisch vorkommenden Temperaturen  $x \ll 1$ ,  $x^2$  also gegen 1 zu vernachlässigen. Für den Ionisierungsgrad ergibt sich hiermit:

$$x^2 = 4,73 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{p} \left( \frac{k T}{e} \right)^{3/2} e^{-\frac{e V_i}{k T}} \quad (3a)$$

( $p$  = Druck in Atmosphären).

Aus  $N^* = x N \left( N = 2,7 \cdot 10^{19} p \cdot \frac{273}{T} = \text{Anzahl der Atome in cm}^3 \right)$  erhält man:

$$N^* p^{-3/2} = 8,44 \cdot 10^{13} T^{3/2} e^{-\frac{e V_i}{2 k T}} \quad (3b)$$

Um  $T$  aus  $N^*$  nach Gleichung (3b) zu erhalten, wird am besten  $N^* p^{-1/2}$  graphisch in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. In Abb. 2 wird eine solche Kurve wiedergegeben. Sie gilt für den Quecksilberhochdruckbogen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß als Ionisierungsspannung  $V_i$  nicht die der freien Atome einzusetzen ist, sondern die im Gasplasma „wirksame“ Ionisierungsspannung. Infolge der starken Verbreiterung sind die dicht gelagerten oberen Terme bis etwa 0,7–0,8 Volt unterhalb der Ionisierungsspannung verschmiert, so daß in diesem Bereich alle Energiezustände angenommen werden können. Übergänge innerhalb dieses verschmierten Gebietes bzw. von diesem in die diskreten Terme geben Anlaß zu einem kontinuierlichen Spektrum. Trotzdem infolge der starken Mikrofelder auch die Auswahlregeln durchbrochen werden und somit jede beliebige Energieänderung möglich ist, sind die Elektronen dieser Zustände

zunächst noch an die einzelnen Atome gebunden zu denken, so daß sie nicht als freie Elektronen für die Leitfähigkeit in Erscheinung treten. Eine exakte Herabsetzung der Ionisierungsspannung infolge Begrenzung des Atomvolumens durch benachbarte Ionen<sup>17)</sup> bzw. durch das verzerrte Mikrofeld<sup>18)</sup> ist unter den Bedingungen des Hochdruckplasmas zu weniger als  $1/10$  Volt erwartbar. Es gibt aber experimentelle Hinweise, daß sich tatsächlich auch die Elektronen in einem Bereich von etwa 0,5 Volt unterhalb der Ionisierungsspannung wie freie Elektronen verhalten und einem äußeren elektrischen Felde folgen können. Dieses Verhalten kann u. U. auf folgendes zurückgeführt werden: Innerhalb der allein durch Ausstrahlung bedingten Lebensdauer dieser Zustände, erfahren die Elektronen durch Wechselwirkung mit anderen Elektronen des Plasmas eine große Anzahl von Stößen ( $10^2$ – $10^3$ ). Dabei ist die mittlere

Energie der stoßenden Elektronen im allgemeinen größer als die geringen Differenzen, die zu den freien Zuständen oberhalb der Ionisierungsgrenze bestehen, so daß Stöße zweiter Art, die zu niederen Niveaus führen, selten sind im Vergleich zu Stößen, die die zunächst locker gebundenen Elektronen in die Zustände oberhalb der Ionisierungsgrenze heben. Die hohen im gewissen Sinne metastabilen Terme verhalten sich also z. B. ähnlich wie die Anlagerungsterme der Kristallphosphore unterhalb des Leitfähigkeitsbandes. Das Leerlaufen dieser Terme durch thermische Wechselwirkung mit den Elektronen der freien Zustände kann nach der Boltzmannfunktion berechnet werden. Zur Abschätzung der Größenordnung dieses Effektes sei die Differenz  $\Delta V$  gegenüber der Ionisierungsspannung berechnet, für die ein Term gerade zur Hälfte leer läuft. Hierfür gilt:

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{e \Delta V}{kT}}$$

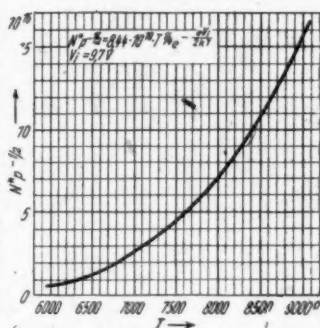


Abb. 2. Anzahl der Elektronen in  $\text{cm}^3$  (dividiert durch die Wurzel aus dem Druck) in Abhängigkeit von der Temperatur im Hg-Hochdruckbogen (effektive Ionisierungsspannung  $V_i = 9,7 \text{ V}$ )

<sup>17)</sup> M. Planck, Ann. Physik 75, 673 (1924); A. Unsöld, Z. Astrophysik 24, 355 (1948).

<sup>18)</sup> P. Debye u. E. Hückel, Z. Physik 24, 185 (1923); 25, 97 (1924).

Für  $T = 8000^\circ$  berechnet sich daraus  $\Delta V = 0,48$  Volt. Wird im folgenden eine Herabsetzung der Ionisierungsspannung von 10,38 Volt des freien Quecksilberatoms auf etwa 10,3 Volt durch Wirkung des Mikrofeldes und eine weitere Herabsetzung auf Grund obiger Darstellung um etwa 0,5 Volt angenommen, so folgt daraus eine „wirksame“ Ionisierungsspannung von 9,8 Volt. Dieser Wert stimmt weitgehend überein mit dem von 9,7 Volt, der früher als wirksame Ionisierungsspannung angesetzt wurde<sup>19)</sup>. Letzterer Wert soll weiterhin verwandt werden.

Von der geringen Temperaturabhängigkeit der effektiven Ionisierungsspannung kann bei den anschließenden Betrachtungen abgesehen werden.

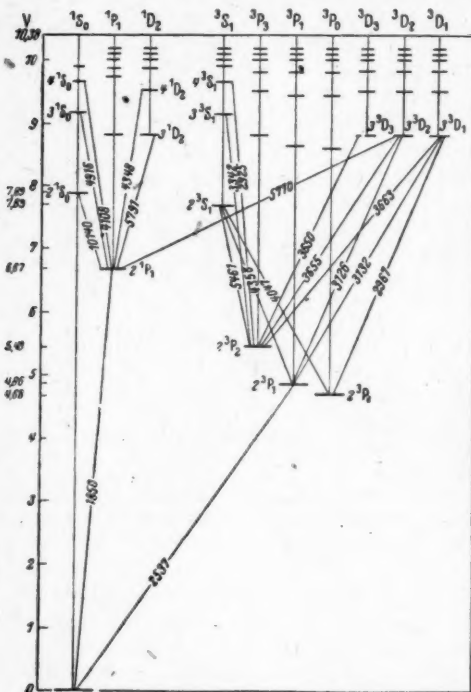


Abb. 3. Termenschema des Quecksilbers

gigkeit und weil die Linienbreiten und damit  $N^*$  recht genau zu messen sind, dürfte die Genauigkeit der Meßmethode sehr groß sein. Sie ist im wesentlichen durch die Exaktheit, mit der die wirksame Ionisierungsspannung angegeben werden kann, bestimmt. Es hat zwar die Reabsorption einen gewissen Einfluß auf die Linienbreiten. Doch ist dieser sehr gering bei Linien, deren unteres Niveau relativ hoch über dem Grundzustand liegt. Die Reabsorption kann z. B. vernachlässigt werden bei den weiter unten in der Quecksilberhochdruckentladung zur Temperaturmessung herangezogenen, auf dem  $2^1P_1$ -Term endenden Linien.

<sup>19)</sup> P. Schulz u. W. Weizel, Z. Physik **122**, 697 (1944).

kann bei den anschließenden Betrachtungen abgesehen werden.

Die so ermittelte Temperatur enthält noch eine geringe Ungenauigkeit, da zur Bestimmung der Elektronendichte aus der Linienbreite nach Gleichung (2) ein ungefährender Wert der Temperatur schon verwandt werden mußte. Man kann mit dem nun erhaltenen genaueren Wert der Temperatur die Anzahl  $N^*$  der Elektronen im  $\text{cm}^3$  noch einmal mit Hilfe von Gleichung (2) berechnen und daraus erneut die Temperatur aus Gleichung (3) bestimmen. Die Korrekturen sind im allgemeinen praktisch belanglos, selbst wenn der zunächst angenommene ungefähre Temperaturwert erheblich von dem nach obigem erhaltenen abweicht, da  $T$  bei der Berechnung von  $N^*$  nur mit der 6. Wurzel und  $N^*$  seinerseits bei der Temperaturermittlung logarithmisch eingeht. Wegen dieser logarithmischen Abhän-

Es  
silber  
zeigt,  
Term  
 $2^1P_1$   
mit a  
dichte  
linie  
schen  
ist, w  
Quec  
 $3^3D_2$   
 $3^3D_1$   
derun  
kugel  
lampe  
kaum  
Ionen  
stärk  
dami  
Linie  
unab  
Term  
Breit  
strom  
der E  
und  
teil(  
aufz  
Druck  
einer  
in A  
I  
32 c  
Term  
1014  
I  
C =  
silber  
stoß

bzw

Es soll nun als Beispiel die Bestimmung der Temperatur in einem Quecksilberhochdruckbogen durchgeführt werden. Vor einiger Zeit<sup>20)</sup> wurde u. a. gezeigt, daß in der Quecksilberhochdruckentladung die relativ hoch gelegenen  $3D$ -Terme im wesentlichen durch Elektronenstoß verbreitert werden, während der  $2^1P_1$ -Term durch Eigendruck verbreitert ist, d. h. durch die Wechselwirkung mit artgleichen Atomen gestört wird. Letztere Breite ist proportional der Atomdichte. Es wurde damals festgestellt, daß die Breite der ultraroten Quecksilberlinie  $10140 \text{ \AA}$ , die der Kombination  $2^1P_1 - 2^1S_0$  entspricht (vgl. hierzu das Term-schema Abb. 3), zum überwiegenden Teil durch die Breite des  $2^1P_1$ -Terms gegeben ist, während die Breite des  $2^1S_0$ -Terms vernachlässigbar klein ist. Die gelben Quecksilberlinien  $5770/91 \text{ \AA}$ , die den Kombinationen  $2^1P_1 - 3^1D_2$  bzw.  $2^1P_1$  bis  $3^3D_2$  entsprechen, werden sowohl durch die Breite des  $2^1P_1$  als auch durch die der  $3D$ -Terme wesentlich bestimmt. Bei Änderung der Stromstärke im Bogen einer kugelförmigen Quecksilberhochdrucklampe ändert sich die Atomdichte im Bogen kaum, während die Elektronen- bzw. Ionendichte etwa proportional der Stromstärke zunimmt. In Übereinstimmung damit hat sich die Breite der ultraroten Linie  $10140 \text{ \AA}$  als praktisch stromstärkeunabhängig (eigendruckverbreiteter  $2^1P_1$ -Term!) ergeben. Demgegenüber ist die Breite der gelben Linie  $5770/91 \text{ \AA}$  in einen stromstärkeunabhängigen Teil, der gleich der Breite der ultraroten Linie ( $2^1P_1$ -Term!) und einen stromstärkeproportionalen Anteil (elektronenstoßverbreiteter  $3D$ -Term!) aufzuspalten. Die Meßergebnisse an einem Quecksilberhochdruckbogen von 35 at

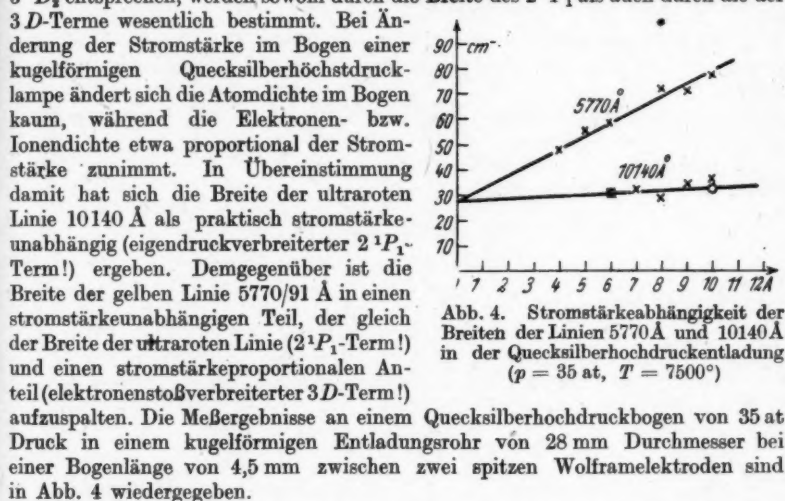


Abb. 4. Stromstärkeabhängigkeit der Breiten der Linien  $5770 \text{ \AA}$  und  $10140 \text{ \AA}$  in der Quecksilberhochdruckentladung ( $p = 35 \text{ at}$ ,  $T = 7500^\circ$ )

Druck in einem kugelförmigen Entladungsrohr von 28 mm Durchmesser bei einer Bogenlänge von 4,5 mm zwischen zwei spitzen Wolframelektroden sind in Abb. 4 wiedergegeben.

Die z. B. bei 6 Amp. gemessene Breite der ultraroten Linie  $10140 \text{ \AA}$  ist:  $\delta = 32 \text{ cm}^{-1}$ , der gelben Linien  $5770/91 \text{ \AA}$ :  $\delta = 54,2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Breite der  $3D$ -Terme erhält man, wenn von der Breite der Linien  $5770/91 \text{ \AA}$  diejenige der Linie  $10140 \text{ \AA}$  abgezogen wird, also  $\delta_{3D} = 22,2 \text{ cm}^{-1}$ .

Hieraus kann mit Hilfe von Gleichung (2)  $N^*$  berechnet werden. Mit  $C = 4,1 \cdot 10^{-14}$  für die  $3D$ -Terme des Hg,  $\mu_1 = 200,6$  (Atomgewicht des Quecksilbers),  $\mu_2 = \frac{1}{1830}$  (Atomgewicht des Elektrons) erhält man für die Elektronenstoßbreite:

$$\delta = 2,09 \cdot 10^{-17} \cdot T^{1/2} \cdot N^* \text{ cm}^{-1} \quad (2a)$$

bzw. mit  $\mu_2 = 200,6$  (Atomgewicht des Quecksilbers) für die Ionenstoßbreite:

$$\delta = 2,77 \cdot 10^{-18} \cdot T^{1/2} \cdot N^* \text{ cm}^{-1} \quad (2b)$$

<sup>20)</sup> R. Rompe u. P. Schulz, Z. Physik 110, 223 (1938).

Wie man sieht, ist die Elektronenstoßbreite um das 7,5fache größer als die Ionenstoßbreite. Die gesamte Breite unter Berücksichtigung von Elektronen- und Ionenstoßverbreiterung ist also:

$$\delta = 2,34 \cdot 10^{-17} \cdot T^{1/2} \cdot N^* \text{ cm}^{-1}. \quad (2c)$$

Wird zunächst als ungefähre Bogentemperatur  $6000^\circ$  angenommen, so folgt mit  $\delta = 22,2 \text{ cm}^{-1}$  aus Gleichung (2c):

$$N^* = 2,2 \cdot 10^{17}.$$

Aus Gleichung (3b) bzw. Abb. 3 erhält man hieraus

$$T = 7300^\circ.$$

Werden mit diesem genaueren Temperaturwert  $N^*$  und  $T$  noch einmal aus Gleichung (2c) und (3b) bzw. Abb. 3 berechnet, so ergeben sich praktisch dieselben Werte.

Entsprechend können auch für andere Hg-Hochdruckentladungen die Temperaturen bestimmt werden.

Es wurden für einen Quecksilberbogen bei 80 at, 1,35 Amp., 21 mm Bogenlänge, 2 mm Bogenbreite gemessen<sup>14)</sup>:

Breite der Linie 5770/91 Å

$$(2^1P_1 - 3^1D_2; i = 1,3): 108 \text{ cm}^{-1}.$$

Breite der Linie 10140 Å

$$(2^1P_1 - 2^1S_0): 74 \text{ cm}^{-1}.$$

Daraus Breite der 3 D-Terme:  $34 \text{ cm}^{-1}$ .

Nach obiger Methode erhält man hieraus:

$$N^* = 3,3 \cdot 10^{17} \text{ und } T = 7300^\circ.$$

Die Daten für einen Bogen bei 6,5 at, 40 mm Bogenlänge sind folgende:

Breite der Linie 5770/91 Å

$$(2^1P_1 - 3^1D_2; i = 1,3): 12,6 \text{ cm}^{-1}.$$

Breite der Linie 10140 Å

$$(2^1P_1 - 2^1S_0): 9,2 \text{ cm}^{-1}.$$

Daraus Breite der 3 D-Terme:  $3,4 \text{ cm}^{-1}$ .

Als Elektronendichte ergibt sich:

$$N^* = 3,3 \cdot 10^{16}$$

und als Temperatur:

$$T = 6550^\circ.$$

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1948.)



# **Thermodynamische Betrachtungen zum Problem der Supraleitung**

Von W. Heisenberg

## **Inhaltsübersicht**

Aus dem empirischen Verhalten der spezifischen Wärme wird auf gewisse Eigenschaften des Kondensationsphänomens geschlossen, das in der Elektronenphase beim Übergang in den supraleitenden Zustand eintritt. Dann werden die thermoelektrischen Effekte diskutiert und die elektrischen Felder berechnet, die im Supraleiter beim Vorhandensein eines Temperaturgradienten auftreten. Schließlich wird im Zusammenhang mit der Thermodynamik des Meissner-Effekts das Verhalten rotierender Supraleiter erörtert.

Da Max Planck in seinem wissenschaftlichen Werk von der Wärmelehre ausgegangen ist und in der Regel die thermodynamische Betrachtung der anschaulicheren atomtheoretischen Deutung vorgezogen hat, mag es erlaubt sein, in einem Heft, das dem Andenken von Max Planck gewidmet ist, auch für ein so spezielles Problem, wie es die Supraleitung darstellt, von der Thermodynamik auszugehen und mit ihrer Hilfe die atomistische Deutung des Phänomens auf ihren physikalischen Kern zu untersuchen; für die atomistische Deutung werden im folgenden die Vorstellungen benützt, die der Verfasser vor einiger Zeit entwickelt hat<sup>1)</sup>.

### **1. Die spezifische Wärme des Supraleiters**

a) Die spezifische Wärme des Supraleiters steigt oberhalb des Sprungpunktes linear mit der Temperatur an wie bei allen anderen Metallen. Diese Tatsache berechtigt zu der Annahme, daß die Leitungselektronen auch beim Supraleiter in guter Näherung als ein Fermisches Gas beschrieben werden können, dessen spezifische Wärme nach Sommerfeld<sup>2)</sup> linear mit  $T$  anwächst.

Unterhalb des Sprungpunktes  $T_c$  verhält sich die spezifische Wärme anders, bleibt aber stets in der Größenordnung der Elektronenwärme oberhalb  $T_c$ . Daraus kann geschlossen werden, daß es sich bei  $T_c$  um eine Phasenänderung im System der Leitungselektronen handelt. An dieser Phasenänderung können nur die relativ wenigen Elektronen an der Oberfläche der im Impulsraum mit Elektronen besetzten Kugel teilnehmen (etwa der  $10^4$ -te Teil aller Leitungselektronen), da alle anderen Elektronen bei diesen tiefen Temperaturen längst eingefroren sind. Der Übergang vom Normalleiter zum Supraleiter bei  $T_c$  kann also als eine Art von Kondensation an der Oberfläche der Fermi-Kugel aufgefaßt werden; sie wird, analog zu allen ähnlichen Kondensationsphänomenen, durch die Wechselwirkung der Elektronen hervorgerufen sein.

<sup>1)</sup> W. Heisenberg, Z. Naturforsch. IIa, 185 (1937); und ebenda IIIa, (1948).  
Ferner: Two Lectures, Cambridge Univ. Press 1948, u. Gött. Nachr. 1947, 23.

<sup>2)</sup> A. Sommerfeld, Z. Physik 47, 1 (1928).

Die Kondensation braucht nicht notwendig sofort auf der ganzen Kugeloberfläche einzutreten, sie ergreift möglicherweise zunächst (in der Nähe von  $T_c$ ) nur einen Bruchteil  $\omega$  der Oberfläche. Die Kondensationsenergie pro Volumeneinheit wird in erster Näherung proportional zu  $\omega$  sein und soll nach Koppe<sup>3)</sup> zu  $-A\omega$  angesetzt werden.

Dann kann die spezifische Wärme (nach einer für das Folgende vereinfachten Arbeit von Koppe<sup>3)</sup>) in folgender Weise abgeschätzt werden: Beim gewöhnlichen Elektronengas gilt für die mittlere Energie  $u$  und die freie Energie  $f$  (pro Volumeneinheit) nach Sommerfeld:

$$u = \text{const} + \frac{\gamma}{2} T^2; \quad f = \text{const} - \frac{\gamma}{2} T^2. \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{\pi^2 k^2}{2} \cdot \frac{n}{\zeta_0}. \quad (2)$$

( $k$  Boltzmann-Konstante,  $n$  Anzahl der Leitungselektronen pro Volumeneinheit,  $\zeta_0$  Fermische Grenzenergie für  $T=0$ ). Da beim Supraleiter durch die Kondensation auf der Oberfläche der Fermi-Kugel die Anzahl der freien Elektronenzustände oberhalb  $\zeta_0$  um den Faktor  $1-\omega$  reduziert ist, wird auch das Glied  $\frac{\gamma}{2} T^2$  verkleinert werden. Zu diesem Glied tragen in gleicher Weise die Zustände oberhalb  $\zeta_0$  bei, deren Anzahl um  $1-\omega$  verkleinert ist, wie die unterhalb  $\zeta_0$ , deren Anzahl unverändert bleibt. Das Glied  $\frac{\gamma}{2} T^2$  wird also mit irgendeinem Mittelwert zwischen  $1-\omega$  und 1 multipliziert werden müssen. Dieser Mittelwert kann nach der Fermischen Theorie ohne Schwierigkeit genau berechnet werden; die Auswertung durch Koppe ergab, daß der Mittelwert nahe beim geometrischen Mittel, d. h. bei  $\sqrt{1-\omega}$  liegt (Abweichungen kaum größer als 5%). Für Energie und freie Energie des Supraleiters folgt hieraus (unter Weglassung der additiven Konstante):

$$u = -A\omega + \frac{\gamma}{2} T^2 \sqrt{1-\omega}; \quad f = -A\omega - \frac{\gamma}{2} T^2 \sqrt{1-\omega}. \quad (3)$$

Diese Formeln sind bereits praktisch identisch mit den seit langem bekannten Formeln von Gorter u. Casimir<sup>4)</sup> und Kok<sup>5)</sup>. Die freie Energie muß als Funktion von  $\omega$  ein Minimum sein, d. h.

$$\frac{\partial f}{\partial \omega} = -A + \frac{\gamma}{4} \frac{T^2}{\sqrt{1-\omega}} = 0; \quad \omega = 1 - \left( \frac{\gamma T^2}{4A} \right)^2 = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4; \quad (4)$$

$$T_c^2 = \frac{4A}{\gamma}; \quad (5)$$

$$u = -A \left[ 1 - 3 \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right], \quad f = -A \left[ 1 + \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right]. \quad (6)$$

Die spezifische Wärme steigt also wie  $T^3$  an, in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

<sup>3)</sup> H. Koppe, Ann. Physik 6. Folge 1, 405 (1947).

<sup>4)</sup> C. J. Gorter u. H. Casimir, Physica 1, 106 (1934).

<sup>5)</sup> J. A. Kok, Physica 1, 1103 (1934).

Diese einfache Überlegung gibt darüber hinaus auch noch eine Interpretation des Supraleitungsphänomens selbst: Das in (4) dargestellte thermodynamische Gleichgewicht sorgt dafür, daß bei endlichen Temperaturen die Kondensation nur auf einem Teil der Kugeloberfläche stattfindet. Nimmt man die plausible Annahme hinzu, daß ein einziges größeres „Loch“ in der Kondensationsschicht energetisch etwas günstiger ist als mehrere der Gesamfläche nach gleiche kleinere Löcher (dafür sorgt z. B. schon die Coulombsche Austauschkraft) so folgt weiter, daß die Kugeloberfläche von der Kondensationsschicht unsymmetrisch bedeckt ist. Eine solche unsymmetrisch bedeckte Kugel ergibt jedoch eine von Null verschiedene Stromdichte; das thermodynamische Gleichgewicht (4) ruft also unmittelbar die spontanen Stromfäden hervor, die für das Phänomen der Supraleitung verantwortlich sind (vgl. die alten Überlegungen von Bloch und Landau \*)).

Diese Feststellung scheint zunächst einem von Peierls ausgesprochenen Satz zu widersprechen, nach dem der Zustand tiefster Energie (oder bei höheren Temperaturen: tiefster freier Energie) stets stromlos ist. Daß der Widerspruch nur scheinbar ist, erkennt man jedoch aus folgender Überlegung: Wenn es keinerlei Unregelmäßigkeiten im Ionengitter, also keinen Widerstand gäbe, so würde für die Gesamtheit der Elektronen der Impulssatz gelten; die Verteilung der Elektronen im Impulsraum könnte dann beliebig verschoben werden, jeder so erhaltene Zustand entspräche wieder einem thermodynamischen Gleichgewicht. Der Zustand tiefster freier Energie wäre dann in der Tat ein Zustand ohne Strom, also ein Zustand, bei dem der Strom der kondensierten Phase durch den der freien Elektronen genau kompensiert wird. Der Mittelpunkt der „Fermikugel“ der freien Elektronen würde dabei allerdings nicht mit dem Zustand zusammenfallen, bei dem das Elektron relativ zum Ionengitter ruht. Sobald jedoch Störungen im Ionengitter vorliegen, wirken diese Störungen auf den Strom der freien Elektronen anders als auf den entgegengesetzten Strom der kondensierten Phase. Die freien Elektronen werden nun gezwungen, den Mittelpunkt ihrer „Fermikugel“ gegenüber dem Ionengitter festzulegen, dafür wird die kondensierte Phase in einzelne „Weissche Bezirke“, d. h. in statistisch verteilte Stromfäden zerlegt; der Gesamtstrom verschwindet im tiefsten Zustande auch jetzt, wenn man über Bereiche mittelt, die so groß sind, daß in ihnen thermodynamisches Gleichgewicht herrschen kann; d. h. Bereiche, die groß sind verglichen mit der freien Weglänge der Elektronen. Aber dieses Verschwinden beruht jetzt auf der statistischen Verteilung der Stromfäden, während sich im einzelnen Stromfaden die Ströme der freien und der kondensierten Elektronen nicht mehr kompensieren.

b) Aus dieser einfachen thermodynamischen Ableitung folgt natürlich noch nichts darüber, welche Kräfte die Kondensation hervorrufen. Der Verfasser hat angenommen (l. c.), daß es sich um die Coulombschen Abstoßungskräfte der Elektronen handelt. Auf Grund dieser Annahme hat Koppe<sup>7)</sup> abgeschätzt:

$$kT_s = \frac{4\sqrt{3}}{\pi^2} \frac{m c^4}{\hbar^2} Z^{1/2} e^{-4,468-8Z}, \text{ wobei} \quad (7)$$

$$Z = \frac{\pi \hbar v}{4 e^2} \quad (8)$$

(v Elektronengeschwindigkeit an der Oberfläche der Fermi-Kugel).

\*) F. Bloch u. Landau, zitiert im Handbuch d. Physik, Bd. 24, 2, 2. Aufl. Artikel A. Sommerfeld u. H. Bethe, Elektronentheorie d. Metalle, S. 555, Springer, Berlin 1932.

7) H. Koppe, Z. Naturforsch. 3a, 1, 1948.

$$A = \frac{3n}{4\pi^2} \frac{m e^4}{\hbar^2} Z e^{-8,93-16Z}. \quad (9)$$

Die Ergebnisse (4) bis (6) sind unabhängig von diesem speziellen Mechanismus der Kondensation.

c) Im wirklichen Metall stehen die Leitungselektronen mit dem Ionengitter in Wechselwirkung, die Verhältnisse sind also komplizierter als im idealen Fermi-Gas. An die Stelle der besetzten Kugel im Impulsraum tritt hier eine in Richtung auf ein Polyeder deformierte Kugel. Die Kondensation erfolgt also an der Oberfläche dieser deformierten Kugel, und es ist plausibel, daß in höherer Näherung die Kondensationsenergie von der Lage des Kondensationsgebiets auf der Kugeloberfläche relativ zu den Kristallachsen abhängt. Ähnlich wie beim Ferromagnetismus durch die magnetischen Kräfte eine schwache Wechselwirkung zwischen der Richtung der spontanen Magnetisierung und den Kristallachsen hervorgebracht wird, so entstehen auch im Supraleiter bei Berücksichtigung der genannten Deformationen Wechselwirkungen zwischen der Richtung der spontanen Ströme und den Kristallachsen.

Dieser Umstand hat zur Folge, daß die Londonsche Konstante  $\lambda$  der Supraleitung\*) im Einkristall nach v. Laue<sup>9)</sup> ein symmetrischer Tensor wird; offenbar kann man die neuen Erfahrungen Shoenbergs<sup>10)</sup> über Einkristalle durch einen Tensor  $\lambda$  darstellen.

Einer freundlichen Mitteilung von Herrn Born entnehme ich ferner, daß Born und Cheng neuerdings (unabhängig von den Arbeiten des Verfassers) zu dem Ergebnis gekommen sind, daß die Deformationen der Kugeloberfläche in der Nähe der Brillouinschen Zonengrenzen die Kondensation und damit die Supraleitung entscheidend begünstigen können. In dem Maß, in dem dieser Einfluß gegenüber der normalen Kondensationswechselwirkung überwiegt, wird auch die Wechselwirkung zwischen Stromrichtung und Kristallachse anwachsen. Die relative Größe der verschiedenen für die Kondensation maßgebenden Einflüsse wird man wohl erst nach weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen bestimmen können.

## 2. Die thermoelektrischen Eigenschaften

a) Wenn in einem normalleitenden Metall ein Temperaturgefälle auftritt, so erzeugt eine gleichzeitig in Richtung des Gefälles vorhandene Stromdichte  $j$  neben der Jouleschen Wärme noch die reversible Thomsonsche Wärme

$$Q = \mu j \frac{dT}{dx}. \quad (10)$$

Im Supraleiter verschwindet neben der Jouleschen Wärme auch  $Q$  und der Thomson-Koeffizient  $\mu$ ; man kann daraus schließen, daß die spezifische Wärme des Suprastromes selbst verschwindet und daß der Suprastrom keinerlei Entropie transportiert<sup>11)</sup>. Diese Annahme lag auch schon der Gl. (3) zugrunde, in der eine thermische Anregung der Kondensationsschicht nicht in Betracht gezogen wurde.

<sup>8)</sup> F. London, Une nouvelle conception de la supraconductibilité, Paris 1937.

<sup>9)</sup> M. v. Laue, Ann. Physik, Planckheft.

<sup>10)</sup> D. Shoenberg, Nature (1948).

<sup>11)</sup> J. G. Daunt u. K. Mendelssohn, Nature 150, 604 (1942); Proc. Roy. Soc. London (A) 185, 225 (1946); K. Mendelssohn, Proc. physic. Soc. 57, 371 (1945).

Die empirische Tatsache, daß die Entropie des Suprastromes verschwindet, zeigt unmittelbar, daß die kondensierte Elektronenphase vollständig geordnet sein muß, es muß sich also wohl räumlich um etwas Ähnliches wie eine gitterartige Anordnung der Elektronenwellenpakete handeln, da man sich anders eine räumliche Ordnung kaum vorstellen kann; im Impulsraum erfüllen alle Elektronen der Kondensationsschicht das gleiche Gebiet. Natürlich muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß der eigentliche Charakter dieser Ordnung erst im vieldimensionalen Koordinatenraum richtig ausgedrückt werden kann [vgl. die Energieberechnung in <sup>1)</sup> und <sup>2)</sup>].

Wenn man nach Gl. (3) bis (6) annimmt, daß sich überall im Metall ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der supraleitenden und der gewöhnlichen Elektronenphase einstellt, und daß eben dieses Gleichgewicht die spontanen Ströme hervorbringt, so wird sich an diesem Gleichgewicht auch nichts dadurch ändern, daß man die spontanen Ströme über relativ weite Strecken verbindet. Dazu ist allerdings notwendig, daß es keinerlei Arbeit erfordert, ein Elektron aus einem Stromfaden in einen anderen überzuführen, d. h. die mittlere partielle Energie pro Elektron in der kondensierten Phase muß im ganzen Supraleiter, auch wenn er aus verschiedenen aneinandergesetzten Metallen mit verschiedenen Temperaturen besteht, den gleichen Wert haben. In einem Supraleiter mit Temperaturgefälle muß sich also stets ein solches elektrisches Feld ausbilden, daß die mittlere partielle Energie pro Elektron konstant wird.

b) Dieser Gedanke soll im Anschluß an <sup>1)</sup> zunächst genauer verfolgt werden für den Fall zweier verschiedener Supraleiter, die auf gleicher Temperatur aneinandergesetzt werden, wobei nur ein sehr kleiner Strom durch die Lötstelle fließen soll, so klein, daß die Londonsche Energie  $\frac{\lambda}{2} j^2$  praktisch vernachlässigt werden kann. Die Gleichheit der partiellen Elektronenenergien in den kondensierten Elektronenphasen zu beiden Seiten der Lötstelle hat zur Folge, daß auch die partiellen freien Energien in der nichtkondensierten Phase zu beiden Seiten gleich werden. Das ist aber gerade der Gleichgewichtszustand, der sich auch in normalleitenden Metallen an der Lötstelle einstellt: Bei Berührung der beiden Metalle wandern so viele Elektronen vom einen Metall in das andere, daß durch die entstehende Potentialverschiebung die Gleichheit der partiellen freien Elektronenenergien erreicht wird. Die Gleichheit auch der partiellen wahren Energien in der kondensierten Phase sorgt aber jetzt dafür, daß beim Fließen eines Suprastromes keine Peltierwärme entsteht.

In einem Supraleiter, dessen Teile sich auf verschiedener Temperatur befinden, werden sich die Elektronen wieder so lange verschieben, bis sich ein von Ort zu Ort variierendes elektrostatisches Potential ausgebildet hat, das dafür sorgt, daß die partielle Elektronenenergie in der kondensierten Phase (und damit auch die partielle freie Energie in der Fermi-Gasphase) im ganzen Metall konstant wird. Wir wollen dieses Potential und damit das elektrostatische Feld im Innern des Supraleiters berechnen. Für die gesamte freie Energie der Elektronen pro Volumeneinheit erhalten wir nach den Grundgesetzen des Elektronengases und nach (2) und (3)

$$f = -e\Phi n + \frac{3}{5}\zeta_0 n - A\omega - \frac{\gamma}{2} T^2 \sqrt{1 - \omega}. \quad (11)$$



Die partielle freie Energie pro Elektron wird daher

$$\frac{\partial f}{\partial n} = -e\Phi + \zeta_0 - \frac{\partial A}{\partial n} \omega - \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma}{\partial n} T^2 \sqrt{1 - \omega}. \quad (12)$$

Setzt man  $\omega$  aus (4)–(6) ein, so folgt:

$$\frac{\partial f}{\partial n} = -e\Phi + \zeta_0 - \frac{\partial A}{\partial n} + \frac{\gamma T^2}{4} \left(\frac{T}{T_0}\right)^4 \frac{\partial}{\partial n} \lg \frac{A}{\gamma^2}. \quad (13)$$

Da dieser Ausdruck zugleich die partielle Elektronenenergie in der kondensierten Phase bedeutet, muß er im ganzen Supraleiter konstant sein, woraus

$$e\Phi = \zeta_0 - \frac{\partial A}{\partial n} + \frac{\gamma T^2}{4} \frac{\partial}{\partial n} \lg \frac{A}{\gamma^2} + \text{const} \quad (14)$$

folgt. Für das elektrische Feld im Innern eines homogenen Supraleiters mit Temperaturgradienten ergibt sich schließlich

$$\mathcal{E} = -\frac{\gamma}{e} \frac{T^2}{T_0^2} \frac{\partial}{\partial n} \lg \frac{A}{\gamma^2} \cdot \text{grad } T. \quad (15)$$

Setzt man speziell die Ausdrücke (2) und (9) für  $\gamma$  und  $A$  ein, so erhält man

$$\mathcal{E} = -\frac{\pi^2}{3e\zeta_0} \left(1 - \frac{8}{3} Z\right) k^2 \frac{T^2}{T_0^2} \cdot \text{grad } T. \quad (16)$$

Das Potential (14) gibt natürlich nicht zu Thermospannungen Anlaß. Das Feld (16) ist verschieden von dem elektrischen Feld, das in einem stromlosen Normalleiter bei dem gleichen Temperaturgefälle vorhanden wäre. Man kann daher die Frage stellen, warum die nicht-kondensierten Elektronen nicht unter Einfluß des Feldes (16) und des Temperaturgradienten einen elektrischen Strom hervorbringen. Die Antwort wird wieder durch die Gleichgewichtsbedingung (4) gegeben. Da es sich nämlich um ein Gleichgewicht zwischen der kondensierten Phase und der eventuell durch den Temperaturgradienten etwas modifizierten „Fermi-Kugel“ handelt, kann der dabei sich ergebende Strom keine Joulesche Wärme hervorbringen, er ist daher automatisch Suprastrom. Der Temperaturgradient kann also eine gewisse Verbiegung des Kondensations-Wellenpakets im Impulsraum verursachen; aber dabei stellt sich stets der Zustand ein, in dem keine Joulesche Wärme erzeugt wird.

Numerisch sind die Spannungsdifferenzen (14), die im Supraleiter durch Temperaturdifferenzen auftreten können, nur sehr klein; sie haben im günstigsten Fall eine Größenordnung von  $10^{-8}$  Volt. Prinzipiell können sie wahrgenommen werden, etwa durch das elektrische Feld im Raum zwischen den beiden auf verschiedener Temperatur befindlichen Enden eines zum Ring gebogenen Supraleiters.

c) Die in Gl. (3) ausgesprochene Annahme, daß die supraleitende Phase keine Entropie besitzt oder transportiert, bedarf noch einer atomtheoretischen Rechtfertigung. Zunächst könnte man ja meinen, daß die kondensierte Phase, wenn man sie als Elektronengitter beschreibt, ähnlich wie alle Kristallgitter eine spezifische Wärme besitzen sollte, die nach der Debyeschen Theorie abgeschätzt werden kann. Bei genauerem Zusehen stellt sich aber heraus, daß die Schallgeschwindigkeit in einem solchen Elektronengitter wegen der geringen Massendichte viel größer sein mußte, als in einem gewöhnlichen Kristall, und daß die Anregung deshalb prak-



tisch keine Rolle spielt; eine Abschätzung ergibt Schallgeschwindigkeiten von der Ordnung  $10^3$  cm/sec. Bei den tiefen Temperaturen der Supraleiter werden nur noch Schwingungsfrequenzen unter etwa  $\frac{1,37 \cdot 10^{-18} \cdot 5}{6,62 \cdot 10^{-27}} \sim 10^{11}$  sec $^{-1}$  angeregt, also werden auch die Wellenlängen der angeregten elastischen Schwingungen größer als etwa  $\frac{10^8}{10^{11}} = 10^{-3}$  cm sein müssen. Da die Dicke der Stromfäden viel geringer sein dürfte als  $10^{-3}$  cm, kommen Querschwingungen überhaupt nicht in Betracht, die Längsschwingungen gehen in den z. B. durch die Störstellen des Kristalls verursachten Biegungen und Verzerrungen der Stromfäden unter. Infolge dieser „makroskopischen“ Freiheitsgrade, die durch die verschiedene geometrische Anordnung der Stromfäden bedingt sind, bleibt allerdings eine gewisse Restentropie der supraleitenden Phase übrig, die aber so klein ist, daß sie für die Thermodynamik der Prozesse keine Rolle spielt.

### 3. Der Meißner-Effekt

Der Meißner-Effekt beweist, daß der thermodynamisch stabile Zustand eines Supraleiters im Magnetfeld so geartet ist, daß das Magnetfeld aus dem Körper verdrängt wird. Mittelt man die Stromdichte über viele Elementarbereiche, so kann man den Meißner-Effekt bekanntlich durch die Gleichung

$$\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j}) = -\frac{1}{c} \mathbf{B} \quad (17)$$

ausdrücken, die unmittelbar als eine Aussage über das thermodynamische Gleichgewicht aufgefaßt werden kann. Insbesondere wird ohne Magnetfeld  $\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j}) = 0$ , was durch die Statistik der Stromfäden ohne Schwierigkeit begründet werden kann.

Es soll nun hervorgehoben werden, daß der Supraleiter sich nach (17) grundsätzlich anders verhält, als etwa ein Elektronengas von unendlicher Leitfähigkeit. Wir denken uns ein zylindrisches Gefäß mit spiegelnden Wänden, dessen Achse parallel läuft zum äußeren Magnetfeld. Die Elektronen in diesem Gefäß sollen sich ohne Widerstand bewegen, es soll jedoch möglich sein, etwa durch Hereinbringen eines Hindernisses künstlich einen Widerstand zu erzeugen. Für ein solches Elektronengas ohne Widerstand legt wegen der Erhaltung des Drehimpulses das thermodynamische Gleichgewicht den Wert von  $\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j})$  nicht allgemein fest. Der Wert von  $\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j})$ , der sich einstellt, hängt vom Anfangszustand ab, insbesondere vom Wert des Gesamtdrehimpulses des Gases. Beim Einschalten des Magnetfeldes ändert sich der Drehimpuls; wenn ohne Magnetfeld kein Drehimpuls vorhanden war, so gilt nach dem Einschalten eine Gleichung vom Typus (17); wenn aber ohne Magnetfeld schon ein Drehimpuls vorhanden war, so gilt (17) nicht. Erzeugt man durch Hereinbringen eines Hindernisses einen Widerstand, so stellt sich im Gleichgewicht stets der Zustand ohne Drehimpuls, also  $\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j}) = 0$  ein, unabhängig davon, ob ein Magnetfeld vorhanden ist oder nicht.

Beim Supraleiter gibt es im Gegensatz dazu ohne Magnetfeld nur den Zustand mit  $\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j}) = 0$ . Denn die Wechselwirkung zwischen Stromfäden und Iongitter ermöglicht eine Verschiebung und Drehung der Stromfäden, die auch dann, wenn etwa im Anfang in einem Nicht-Gleichgewichtszustand  $\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j}) \neq 0$  sein sollte, den Übergang in den Gleichgewichtszustand  $\operatorname{rot}(\lambda \mathbf{j}) = 0$  bewerkstelligt, wobei der etwa vorher vorhandene Drehimpuls auf das Iongitter übertragen wird. Eine Ausnahme hiervon bildet nur der mehrfach zusammenhängende Supra-

leiter, in dem eine Drehung der Stromfäden nur in den Grenzen der Zusammenhangsverhältnisse möglich ist. Schaltet man, vom Zustand  $\text{rot}(\lambda j) = 0$  ausgehend, das Magnetfeld unendlich langsam ein, so geht dieser Zustand nach Ausweis der Störungstheorie in den Zustand (17) über, der unter dem Einfluß der Lorentzischen Kräfte auch der thermodynamisch einzig mögliche Zustand ist.

Eine interessante Erweiterung der Gleichung (17) ergibt sich für den mit der Winkelgeschwindigkeit  $\vartheta$  rotierenden Supraleiter. Bekanntlich wirkt die Corioliskraft ähnlich auf die Elektronenbahnen wie die Lorentz-Kraft des Magnetfeldes. Da die Drehung der Strombahnen in (17) eben durch die Lorentz-Kraft hervorgerufen wird, muß beim rotierenden Supraleiter statt (17) gelten:

$$\text{rot}(\lambda j) = -\frac{1}{c} \mathfrak{B} + \frac{2m}{e} \vartheta. \quad (18)$$

In einem räumlich ausgedehnten Supraleiter muß  $\text{rot}(\lambda j)$  überall bis auf eine dünne Randschicht verschwinden; daher bildet sich im rotierenden Supraleiter ein (bis auf die Randschicht) konstantes Magnetfeld der Größe  $B = \frac{2mc}{e} \vartheta$  aus.

Der Meißner-Effekt hat also hier gerade die Wirkung, im ganzen Supraleiter ein Magnetfeld hervorzurufen. Man kann (18) auch durch die Feststellung ausdrücken, daß die supraleitenden Elektronen dann, wenn sie nicht durch ein Magnetfeld gedreht werden, nach Maßgabe der Konstante  $\lambda$  nicht an der Rotation des Supraleiters teilnehmen. Dieser Umstand macht die Ähnlichkeit zwischen dem superfluiden Helium II und der supraleitenden Elektronenphase besonders deutlich. In der Tat sind diese beiden Substanzen in ihrem äußeren Verhalten sehr ähnlich; ein größerer Unterschied kommt nur dadurch zustande, daß der Suprastrom ein Magnetfeld erzeugt, das auf den Strom zurückwirkt, während ein Strom an superfluidem Helium keine weiteren Kraftwirkungen hervorbringt; der wichtigste Unterschied besteht also darin, daß die Elektronen geladen sind, die Heliumatome nicht.

Ganz allgemein kann man das Verhalten dieser beiden Substanzen thermodynamisch etwa so schildern: während die meisten Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen in einen geordneten Zustand in der Weise übergehen, daß sie sich bei einer bestimmten Temperatur im ganzen ordnen und ein festes Gitter bilden, vollzieht sich die Ordnung bei den beiden Flüssigkeiten Helium und Leitungselektronen in anderer Weise. Unterhalb einer kritischen Temperatur existieren die beiden Phasen — die geordnete und die ungeordnete — miteinander. In der Nähe der kritischen Temperatur überwiegt die ungeordnete Phase, mit sinkender Temperatur überwiegt immer mehr die geordnete, bis schließlich am absoluten Nullpunkt die ganze Flüssigkeit geordnet ist; allerdings kann diese Ordnung räumlich nicht einfach als ein Kristallgitter aller Teilchen beschrieben werden. Man kann also sagen: alle Flüssigkeiten frieren bei hinreichend tiefen Temperaturen ein, wie es nach dem Nernstschen Theorem zu erwarten ist; nur Helium und die Leitungselektronenflüssigkeit tun das in einer etwas ungewöhnlichen Weise. Diese allgemeine Überlegung scheint mir auch ein starkes Argument für die Annahme zu sein, daß alle Körper bei tiefsten Temperaturen entweder Supraleiter oder Isolatoren, entweder fest oder superfluid werden.

Göttingen, Böttingerstr. 4.

(Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1948.)

## **Die Elektronendiffusion in der Ionosphäre**

Von R. Seeliger

(Mit 1 Abbildung)

### **Inhaltsübersicht**

Es werden allgemeine Überlegungen angestellt zu der Frage, wieweit die Diffusion der Elektronen für die Aufbaustruktur des Ionosphärenplasmas eine Rolle spielen kann. Nicht unwesentlich ist dabei, daß sich hier eindringlich zeigt: Selbst für derartige abschätzende Betrachtungen steht noch nicht genügend zuverlässiges Material zu bündigen quantitativen Folgerungen zur Verfügung.

Die Theorie der Ionosphäre umfaßt zwei Teilgebiete, die an sich wenig miteinander zu tun haben; einerseits handelt es sich um das Studium der Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen in einem Plasma von vorgegebener Aufbaustruktur (wobei im wesentlichen die Höhenverteilung der freien Elektronen von Interesse ist), andererseits darum, wie eine solche Aufbaustruktur entsteht und stationär aufrecht erhalten bleibt. Uns interessiert hier nur die zweite Problemstellung, mit der sich bereits im Rahmen der „Schichttheorie“, aufbauend auf die grundlegenden Untersuchungen insbesondere von Chapman und Lassen sowie von Massey und Mitarbeitern, eine ganze Reihe von Arbeiten beschäftigt haben. In allen diesen Arbeiten wird angenommen, daß die Erzeugung und Vernichtung der freien Elektronen sich jeweils praktisch an demselben Ort abspielt, die Ladungsträger also gewissermaßen „eingefroren“ sind. Bisher hat u. W. nur Bagge<sup>1)</sup> versucht, die Berücksichtigung einer Verschiebung der Träger zwischen ihrer Entstehung und ihrem Verschwinden in die Theorie einzubauen. Einen weiteren Beitrag zu derartigen Überlegungen soll die vorliegende Arbeit liefern. Abgesehen davon wird sie implizite darauf hinweisen, wie wenig wir quantitativ auch heute noch über die ganze physikalische Situation im Ionosphärengebiet unserer Atmosphäre wissen, und daß wir uns noch in einem Grenzgebiet zwischen Theorie und Spekulation bewegen, wo man sich mit einigen größenordnungsmäßigen Abschätzungen zufrieden geben muß. Wenn uns auch eine zu weit gehende Skepsis nicht angebracht zu sein scheint<sup>2)</sup>, möchten wir doch meinen, daß ein wirklicher weiterer Fortschritt letzten Endes nur erzielt werden kann durch die Beibringung von neuem

<sup>1)</sup> E. Bagge, Physik. Z. 44, 163 (1943); vgl. R. Seeliger, Forsch. u. Fortschritte 21/23, Nr. 13/15, 1947.

<sup>2)</sup> Die dem Verfasser erst jetzt bekannt gewordenen Untersuchungen von J. Gauzit (Publ. Observatoire de Lyon III, Nr. 14, 1943) enthalten beachtenswerte Hinweise auf eine Ergänzung der Liste der Elementarprozesse in der Ionosphäre. Eine kritische Einstellung zu allen theoretischen Überlegungen über den Mechanismus der Ionosphärenplasmas, insbesondere auch zu denen von K. O. Kiepenheuer, dürfte deshalb zunächst noch angebracht sein.

unmittelbare Beobachtungsmaterial, wozu der Einsatz der Pilotrakete als Forschungsmittel immerhin bereits begründete Hoffnung gibt.

1. Wir untersuchen als einfachstes Modell des Ionosphärenplasmas ein Gemisch aus Elektronen und je einer Art positiver und negativer Ionen. Eine Erweiterung auf den Fall, daß es mehrere Arten von Ionen (z. B. positive Molekül- und Atomionen des Sauerstoffs und Stickstoffs, negative Molekül- und Atomionen des Sauerstoffs) gibt, läßt sich zwar in den allgemeinen Formeln ohne grundsätzliche Schwierigkeit vornehmen, ist aber einer quantitativen Diskussion kaum mehr zugänglich und dürfte zudem zu wesentlich anderen Ergebnissen nicht führen. Es sei

$$n_e = \xi (n_+ + n_-); \quad n_+ = \frac{1}{\xi} n_e; \quad n_- = \frac{1-\xi}{\xi} n_e, \quad (1)$$

wobei die Trägerkonzentrationen  $n$  und das Mischungsverhältnis  $\xi$  von der Höhe  $h$  abhängen sollen. Da das Plasma quasineutral sein muß, muß überall in erster Näherung  $n_+ = n_+ + n_-$  sein, wie dies in den obigen Relationen bereits vorausgesetzt wurde. Die Träger müssen ferner ambipolar wandern und es muß deshalb überall  $j_+ = j_e + j_-$  sein. Sie bewegen sich dann im Konzentrationsgefälle und in dem die Ambipolarität bedingenden elektrischen Feld. Ferner wirkt aber noch auf sie die Schwerkraft. Die Gültigkeit der üblichen Beweglichkeitsansätze vorausgesetzt, ist demnach die Wanderungsgeschwindigkeit eines jeden Trägers zusammengesetzt aus einem Feldteil  $b \cdot E$ , aus einem Diffusionsteil  $-D \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dh}$  und aus einem Schwereteil  $c$ . Dies gibt die folgenden Ansätze für die Trägerstromdichten  $j$

$$j_+ = -D_+ \frac{dn_+}{dh} + b_+ n_+ E - c_+ n_+$$

$$j_- = -D_- \frac{dn_-}{dh} - b_- n_- E - c_- n_-$$

$$j_e = -D_e \frac{dn_e}{dh} - b_e n_e E - c_e n_e$$

oder nach (1)

$$j_+ = -D_+ \frac{1}{\xi} \frac{dn_e}{dh} - \left( D_+ \frac{1}{\xi^2} \frac{d\xi}{dh} - \frac{1}{\xi} c_+ \right) n_e + b_+ \frac{1}{\xi} n_e E \quad (2a)$$

$$j_- = -D_- \frac{1-\xi}{\xi} \frac{dn_e}{dh} + \left( D_- \frac{1}{\xi^2} \frac{d\xi}{dh} - \frac{1-\xi}{\xi} c_- \right) n_e - b_- \frac{1-\xi}{\xi} n_e E \quad (2b)$$

$$j_e = -D_e \frac{dn_e}{dh} - c_e n_e - b_e n_e E. \quad (2c)$$

Aus diesen Gleichungen und aus  $j_+ = j_e + j_-$  ergibt sich

$$E = - \frac{D_- (1-\xi) + D_e \xi - D_+ \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dh} - \frac{c_- (1-\xi) + c_e \xi - c_+ - (D_- - D_+) \frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh}}{N}$$

$$N = b_- (1-\xi) + b_e \xi + b_+. \quad (3)$$

Wenn wir diesen Wert von  $E$  in (2c) einsetzen, erhalten wir die ambipolare Strömungsgleichung für die Elektronen. Sie läßt sich sogleich etwas vereinfachen, wenn

wir  $D_e b_- = D_- b_e$  setzen dürfen. Wir erhalten dann

$$j_e = - \left[ \frac{D_e b_+ + D_+ b_e}{N} \right] \frac{dn_e}{dh} + \left\{ \frac{(b_e c_- - b_- c_+)(1 - \xi) - (b_+ c_e - b_e c_+)}{N} - \frac{(D_- - D_+) \frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh}}{N} \right\} n_e \quad (4)$$

2. Wir versuchen zunächst zur weiteren Vereinfachung und zur Diskussion dieser Gleichung die Größenordnung der einzelnen Glieder abzuschätzen. Das erste Glied [ ] ist der ambipolare Diffusionskoeffizient  $D_{ea}$  der Elektronen in dem Elektronen-Ionengemisch, der kleiner ist als der Diffusionskoeffizient  $D_e$ , wie er gelten würde, wenn als negative Träger nur Elektronen vorhanden wären. Wir setzen  $D_{ea} = \delta D_e$ , ferner (das Zeichen = soll nun stets „ungefähr gleich“ bedeuten), analog wie schon oben  $D_e b_+ = D_+ b_e$ , zudem  $b_- = b_+$ , und benutzen die bekannte Relation  $b = e \lambda / \sqrt{3 k T m}$  für die Beweglichkeit eines Trägers, dessen mittlere freie Weglänge, Temperatur und Masse  $\lambda$ ,  $T$  und  $m$  sind. Dann wird

$$\delta = \frac{2}{(2 - \xi) + 5 \cdot 10^3 \xi},$$

wobei für die Masse des positiven Ions die des Sauerstoffatoms und für die Elektronenweglänge  $5,7 \cdot$  Molekelweglänge benutzt ist. Dann ist numerisch

$$n_- = \begin{matrix} 1 & 10 & 100 & 1000 \cdot n_e \end{matrix}$$

$$\delta = 8 \cdot 10^{-3} \quad 4 \cdot 10^{-2} \quad 3 \cdot 10^{-1} \quad 8 \cdot 10^{-1}.$$

Da in der  $E$  Schicht  $n_-/n_e$  von der Größenordnung  $10^2 \dots 10^3$  und in der  $F$ -Schicht von der Größenordnung  $10^1 \dots 10^2$  anzusetzen ist<sup>3)</sup>, ist also  $D_{ea}$  nur in der  $F$ -Schicht erheblich kleiner als  $D_e$ . (Bemerkt sei hierzu noch, daß v. Engel und Steenbeck<sup>4)</sup> bereits eine Formel für ein  $D_a$  angegeben haben, die sich aber bezieht auf die Gesamtheit von Elektronen + negativen Ionen; es diffundiert also nicht, wie irrtümlich dort angegeben, jede Trägerart für sich gemäß diesem  $D_a$ .)

Zur Abschätzung von { } gegen [ ] gehen wir nun am einfachsten folgendermaßen vor. Wir schreiben [ ] in der Form

$$[ ] = \left( \frac{D_+}{b_+} b_e \right) \cdot 2 \left( 2 + \frac{b_e}{b_+} \right). \quad (5a)$$

Um { } auf eine damit vergleichbare Form zu bringen, benutzen wir, daß  $b_e c_{\pm} \gg b_{\pm} c_e$  ist. Es wurde nämlich das Schwereglied eingeführt durch den Ansatz  $j = c \cdot n$ , d. h. es ist  $c$  die Wanderungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß einer Kraft gleich dem Gewicht des betreffenden Trägers. Andererseits ist die Beweglichkeit  $b$  die Wanderungsgeschwindigkeit unter der Wirkung einer elektrischen Kraft  $e \cdot 1$ . Es ist also  $c = b \cdot mg/e$ . Wegen der obigen Ungleichungen können wir { } nun in der Form schreiben

$$\{ \} = \left( \frac{D_+}{b_+} b_e \right) \cdot \left[ \frac{c_- + c_+}{D_+} - \left( \frac{D_-}{D_+} - 1 \right) \frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh} \right] \left( 2 + \frac{b_e}{b_+} \right).$$

<sup>3)</sup> D. R. Bates u. a., Proc. Roy. Soc. London **170**, 322 (1939).

<sup>4)</sup> A. v. Engel u. M. Steenbeck, Physik der Gasentladungen I, S. 200.

Um den Zahlenwert des Zählers dieses Ausdrucks abzuschätzen, benutzen wir die Relationen

$$c_{\pm} = b_{\pm} \frac{Mg}{e}; \quad b_{\pm} = D_{\pm} \frac{e}{kT}.$$

Aus ihnen folgt

$$c_{\pm} = D_{\pm} \frac{Mg}{kT}$$

und wir erhalten

$$\{\} = \left(\frac{D_+}{b_+} b_e\right) \left[\left(\frac{D_-}{D_+} + 1\right) \frac{Mg}{kT} + \left(\frac{D_-}{D_+} + 1\right) \frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh}\right] \left(2 + \frac{b_e}{b_+} \xi\right). \quad (5b)$$

In die beiden Ausdrücke (5a) und (5b) geht die Gasdichte nur im ersten Faktor ein. Sie lassen sich deshalb unmittelbar miteinander vergleichen. Mit  $D_-/D_+ = 1,1$  und  $T = 10^3$  wird (5b)

$$\{\} = \left(\frac{D_+}{b_+} b_e\right) \left(6 \cdot 10^{-6} + 10^{-1} \frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh}\right) \left(2 + \frac{b_e}{b_+} \xi\right).$$

Es ist also überall  $\{\} \ll []$ , wenn  $\xi$  unabhängig von  $h$  ist. Wir dürfen aber wohl annehmen, daß allgemein  $\{\} \ll []$  ist, weil  $\frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh}$  ganz unwahrscheinlich groß sein müßte, um den beiden Klammerwerten dieselbe Größenordnung zu geben. Quantitativ läßt sich allerdings über  $d\xi/dh$  zunächst kaum etwas aussagen, da es von den verschiedensten Faktoren abhängt. Einen Hinweis können wir aber vielleicht daraus entnehmen, daß sich  $\xi$  beim Übergang von der E- zur F-Schicht, also bei einer Höhenänderung um etwa  $10^2$  km, um etwa  $10^{-1}$  ändert. Dies würde für  $d\xi/dh$  die Größenordnung  $10^{-8}$  und für  $\frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{dh}$  die Größenordnung  $10^{-6}$  ergeben. Auf die beiden Faktoren  $n_e$  bzw.  $dn_e/dh$ , die zu  $\{\}$  bzw.  $[\ ]$  in (4) noch hinzukommen, werden wir unten noch zurückkommen.

3. Bei unseren Überlegungen haben wir implizite verschiedentlich von der Annahme Gebrauch gemacht, daß die Elektronentemperatur  $T_e$  nicht wesentlich höher ist als die Gastemperatur  $T_g$ . Da es hierbei auf das Verhältnis  $E/p$  der Feldstärke zum Gasdruck ankommt und dieser sehr klein ist — die mittlere freie Elektronenweglänge mißt in der E-Schicht mindestens nach Metern, in der F-Schicht nach  $10^2$  Metern — können aber schon sehr kleine Felder zu einer erheblichen Aufheizung des Elektronengases führen, und es ist die Berechtigung jener Annahme deshalb nicht selbstverständlich. Ein Hinweis läßt sich entnehmen aus den Messungen der Townsendschule über die Abhängigkeit des Verhältnisses  $T_e/T_g$  von  $E/p$  in nichtedlen Gasen (die sich allerdings nur auf molekulare, nicht auf in Atome dissoziierte Gase beziehen). Hiernach ist für  $O_2$  und  $N_2$  der Quotient  $T_e/T_g$  noch nicht gefährlich groß im Sinn unserer Ansätze, wenn  $E/p$  einige  $10^{-1}$  V/cm · Torr nicht überschreitet. Da  $p$  in der E-Schicht zu etwa  $10^{-4}$  Torr und in der F-Schicht zu etwa  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  Torr anzusetzen ist<sup>5)</sup>, würde dies heißen, daß die Feldstärke nur von der Größenordnung  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  V/cm sein dürfte. Es ist das außerordentlich wenig, zumal u. W. über die Feldverhältnisse in der Ionosphäre mit einiger Sicherheit noch gar nichts bekannt ist. Wir können lediglich

<sup>5)</sup> Nach brieflicher Mitteilung von K. G. Emeleus.



versuchen, diese  $E$ -Werte zu vergleichen mit den  $E$ -Werten, die sich aus (3) errechnen, und zuzusehen, ob sich dabei untragbare Diskrepanzen ergeben. Die Abschätzung der einzelnen Glieder läßt sich ganz analog der oben für  $j$  benutzten durchführen, worauf im einzelnen einzugehen sich erübrigen dürfte; wie dort bleibt ein unangenehmer Unsicherheitsfaktor — und zwar als einziger ernstlich in Betracht kommender — die Unkenntnis von  $dn_e/dh$  und  $d\xi/dh$  bestehen. Es läßt sich deshalb nur sagen, daß mit den oben benutzten Werten für die beiden Gradienten sich für  $E$  ein Wert ergibt, der den oben angegeben kritischen Wert nicht überschreiten würde.

Wie schon a. a. O. erwähnt wurde, könnte es wenigstens grundsätzlich noch eine ganz andere Möglichkeit geben, über die Elektronentemperaturen in der Ionosphäre Auskunft zu bekommen. Die Anregungsspannung des roten Nordlichtlinientriplets, dessen Ausgangsniveau der metastabile  $^1D$ -Zustand des O-Atoms ist, liegt nämlich bei nur 2,0 eV und das  $^1S$ -Niveau, von dem die grüne Nordlichtlinie ausgeht, wiederum nur 2,2 eV höher. Schon bei relativ kleinen Elektronentemperaturen sollte also eine ständige „thermische“ Emission dieser Linien zu erwarten sein. Eine Auswertung für unsere Zwecke ist aber leider noch nicht möglich. Es sind nämlich die genannten Linien zwar einerseits tatsächlich im Nachthimmellicht vorhanden, aber es gibt andererseits noch etliche andere Möglichkeiten<sup>\*)</sup>, ihre Anregung verständlich zu machen. Bündige Folgerungen auf die Elektronentemperatur ließen sich deshalb nur ziehen auf Grund quantitativer Überlegungen, zu denen z. Z. die erforderlichen Unterlagen noch nicht zur Verfügung stehen.

Wir wollen noch versuchen abzuschätzen, ob die Diffusion der Elektronen quantitativ überhaupt eine Rolle spielt. Aufschluß über die Sachlage im einzelnen kann natürlich nur die Lösung der Differentialgleichung geben, die man aus einer Kombination der Ansätze für die Erzeugung und Vernichtung der Elektronen mit der Bedingung für die Stationarität gewinnt, worauf wir anschließend eingehen werden. Aber zu einer ersten Orientierung sind die folgenden Überlegungen bereits brauchbar.

Es ist einerseits die Geschwindigkeit, mit der sich die Elektronen im Konzentrationsgefälle verschieben

$$v_D = \delta D_e \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dh} \quad (6a)$$

Ist  $\tau$  die mittlere Lebensdauer eines Elektrons, so ist also der mittlere Verschiebungsweg in vertikaler Richtung  $\Delta = \tau v_D$  und wir werden der Diffusion einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Schichtstruktur zuschreiben haben, wenn dies  $\Delta$  gleich oder größer als etwa einige km ist. Die Lebensdauer  $\tau$  läßt sich angeben, wenn man die Vernichtungswahrscheinlichkeit kennt. Ist  $w$  die mittlere thermische Geschwindigkeit der Elektronen,  $\lambda$  ihre mittlere gaskinetische Weglänge und führt jeder  $\sigma$ te Stoß gegen ein Gasmolekül zu einer Anlagerung — wir wollen vorerst nur die Vernichtung durch Anlagerung betrachten — so ist  $\tau = \sigma \lambda / w$ . Es ist demnach

$$\Delta = \frac{\sigma \lambda}{w} \cdot \delta D_e \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dh} \quad (6b)$$

<sup>\*)</sup> z. B. L. Biermann u. P. ten Bruggecate, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1946, 19.

Setzen wir noch  $D = \lambda w/3$ , so erhalten wir

$$\Delta = \frac{\sigma \lambda^2 \delta}{3} \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dh} \quad (6c)$$

Die Größenordnung von  $\sigma$  hat Massey zu  $10^5 \dots 10^6$  abgeschätzt. Bezüglich  $\lambda$  besteht leider noch eine sehr erhebliche Unsicherheit; die in der Literatur zu findenden Angaben weichen um etliche Zehnerpotenzen voneinander ab je nach den Aufbaumodellen für die hohe Atmosphäre, die zugrunde gelegt werden. Schließen wir uns den Angaben von Massey an, so haben wir dafür für die E- und die F-Schicht die Größenordnungen  $10^2$  und  $10^4$  cm anzusetzen. Für  $\delta$  können wir nach dem Vorhergehenden für die E- und die F-Schicht  $10^{-1}$  und  $10^{-2}$  einsetzen. Die Elektronendichte  $n_e$  ist zwar einigermaßen bekannt, aber über  $dn_e/dh$  weiß man noch recht wenig. Die Schichttheorie ist noch nicht soweit ausgebaut, daß man aus ihr bündige Schlüsse ziehen könnte, und brauchbare Messungen von Echolautzeiten liegen nur vereinzelt vor; sie geben zudem natürlich nur Aufschluß über die Höhenverteilung  $n_e(h)$  unterhalb des Schichtmaximums, und beziehen sich auf die äquivalenten (scheinbaren) und nicht auf die wirklichen Höhen, wodurch allerdings die Größenordnung nicht geändert werden dürfte. Die brauchbarsten Angaben scheinen bisher die von Manning<sup>7)</sup> zu sein, aus denen wir für  $\frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dh}$  Werte zwischen 0 im Schichtmaximum und etwa  $10^{-6}$  nahe an der unteren Schichtgrenze konstruieren. Mit diesen Zahlenwerten würde sich ergeben, daß  $\Delta$  (in den unteren Schichtteilen) für die E-Schicht von der Größenordnung  $10^6$  cm und für die F-Schichten von der Größenordnung  $10^8$  cm anzusetzen ist. Dies würde also bedeuten, daß nur in den letzteren Schichten die Diffusion eine zu vernachlässigende Rolle spielt. Wie die Dinge oberhalb der Schichtmaxima liegen, muß noch offen bleiben.

Wir sind nun auch in der Lage, die beiden Glieder in (4) vollständig gegeneinander abzuschätzen. Aus (5a) und (5b) ergibt sich für das Verhältnis der Werte von  $\{ \}$  und  $[ ]$  etwa die Größenordnung  $10^{-6}$ . Aus den Messungen von Manning entnehmen wir, daß abgesehen von der näheren Umgebung des Schichtmaximums und der unteren Schichtgrenze  $n_e$  um  $10^5$  und  $dn_e/dh$  um  $10^{-2}$  liegt. In weiten Bereichen der Schicht ist demnach das Schwereglied durchaus vergleichbar mit dem reinen Diffusionsglied und darf also nicht vernachlässigt werden.

4. Die Differentialgleichung für die Höhenverteilung  $n_e(h)$  der Elektronen läßt sich aus (4) sofort anschreiben. Bezeichnen wir die eckige Klammer mit  $D$ , die geschweifte Klammer mit  $C$  und ferner die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit erzeugten Elektronen mit  $Q$ , die der verschwindenden mit  $R$ , so lautet sie

$$\frac{d}{dh} \left( D(h) \frac{dn_e}{dh} + C(h) n_e \right) + Q(n_e, h) - R(n_e, h) = 0. \quad (7a)$$

$Q$  und  $R$  sind im allgemeinen Funktionen von  $n_e$  und  $h$ .  $D$  und  $C$  hängen von der Gasdichte nur durch denselben Faktor  $b_e$  ab [vgl. (5a) u. (5b)], enthalten aber auch noch die Temperatur. Für die Temperatur einen Schichtmittelwert einzusetzen, dürfte keinen großen Fehler verursachen; mit dieser Näherung ist dann  $D/C$  als

<sup>7)</sup> Lt. A. Manning, Proc. of the J. E. R. 1947, 1203.

eine von  $h$  unabhängige Konstante zu betrachten. Wir setzen demgemäß  $C = a \cdot D$  und erhalten

$$\frac{d}{dh} \left( D \left( \frac{dn_e}{dh} + a n_e \right) \right) + Q - R = 0. \quad (7b)$$

Wir können diese Gleichung noch auf eine etwas handlichere Form bringen, wenn wir statt  $n_e$  und  $h$  die Variablen einführen

$$y = n \cdot e^{c'x}; \quad x = h/H \quad (c' = aH) \quad (8a)$$

und  $D = D_0 f(x)$  setzen, wo  $x$  gerechnet sei von einem geeignet in der Schicht liegenden Nullniveau aus und  $f(0) = 1$  ist. Dies gibt

$$\frac{D_0}{H^2} \frac{d}{dx} \left( f(x) e^{-c'x} \frac{dy}{dx} \right) + Q - R = 0. \quad (7c)$$

Für das a. a. O. zugrunde gelegte Ionosphärenmodell<sup>a)</sup> ist  $Q - R$  ein Polynom zweiten Grades in  $n_e$  und (7c) würde vermutlich die wirklichen Verhältnisse einigermaßen wiedergeben. Eine allgemeine Integration von (7c) ist jedoch nicht möglich und auch eine numerische Integration ist wohl kaum erfolgversprechend, da wir z. Z. über die quantitativen Verhältnisse noch zu wenig wissen.

Bei dieser Sachlage über die hinwegzusehen u. E. zu allzu vagen Spekulationen führen würde, kann man lediglich versuchen, durch eine weitere Vereinfachung der den Gl. (7) zugrunde liegenden Annahmen eine praktikable Gleichung für die Vertikalverteilung der Elektronendichte zu erhalten. Man muß dabei natürlich darauf achten, daß derartige Vereinfachungen physikalisch vernünftig und nicht nur mathematisch formale sind. Eine solche Vereinfachung ist z. B. der Ansatz  $D = D_0 e^x$ , wodurch Wesentliches wohl kaum verwischt wird. Viel weitergehend ist es, wenn wir annehmen, daß die Elektronen nur entstehen durch primäre Photoionisation und nur verschwinden durch Anlagerung von Neutralteilchen, aber wir erhalten damit immerhin noch ein physikalisch an sich nicht unvernünftiges Ionosphärenmodell. Es ist dann  $Q = q(x)$  unabhängig von  $n_e$  und es ist  $R$  proportional zu  $n_e$  und zu der Dichte  $N$  der Neutralteilchen, wobei wir in konsequentem Anschluß an den oben erwähnten Exponentialansatz für  $D$  für  $N$  den Ansatz  $N = N_0 e^{-x}$  benutzen werden. Setzen wir nun also

$$D = D_0 e^x; \quad R = r_0 e^{-x}; \quad Q = q(x) \quad (8b)$$

so erhalten wir aus (7c) die Differentialgleichung

$$\frac{D_0}{H^2} \frac{d}{dx} \left( e^{(1-c')x} \frac{dy}{dx} \right) + q(x) - y \cdot r_0 e^{-(1+c')x} = 0. \quad (8)$$

Wenn  $q(x)$  bekannt ist (z. B. nach der Chapman-Lassen-Formel), ist diese Gleichung allgemein lösbar. Sie läßt sich nämlich ohne Schwierigkeiten in eine Form bringen, die mit der (inhomogenen) Riccatischen Gleichung eng zusammenhängt und durch Hankelfunktionen lösbar ist. Diesen Weg zu verfolgen, würde

<sup>a)</sup> R. Seeliger, Ann. Physik 2, 286 (1948); vgl. dazu H. S. W. Massey, Negative Ions (Cambridge Physical Tracts, Nr. 1, 1938; K. O. Kiepenheuer, Ann. d'Astrophysique 8, 210 (1935).

aber kaum sinnvoll sein. Wir wollen deshalb lediglich noch einige allgemeine Betrachtungen anschließen, um die ganze Situation zu beleuchten und auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, denen man auch bei diesem Grad der Vereinfachung noch begegnet. Bezeichnen wir die Verteilung der Elektronendichte in dem eingangs erwähnten eingefrorenen Zustand mit  $n_0(x)$ , so ist

$$q = r_0 \cdot e^{-x} \cdot n_0(x)$$

und (8) läßt sich in der Form schreiben

$$\left(\frac{D_0}{H^2 r_0}\right) \frac{d}{dx} \left( e^{(1-c')x} \cdot \frac{dy}{dx} \right) + e^{-x} (n_0(x) - e^{-c'x} \cdot y) = 0. \quad (9)$$

Diese Gleichung enthält nur noch die beiden Parameter  $M = (D_0/H^2 r_0)$  und  $c'$ . Als Randbedingungen wird man vernünftigerweise vorschreiben, daß  $n \rightarrow 0$

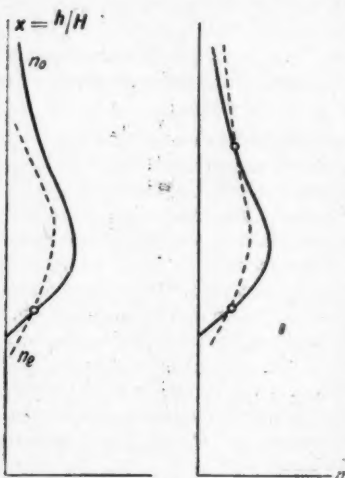


Abb. 1. Typische Verteilungsformen der Elektronendichte

für genügend große  $|x|$ , die man aber unbedenklich nach  $\pm \infty$  legen kann, weil insbesondere der Erdboden genügend weit von  $x = 0$  entfernt ist. Es würde nun aber wenig sinnvoll sein — und dies ist kennzeichnend für die ganze Sachlage — für  $n_0$  sich auf einen bestimmten Ansatz (z. B. den von Chapman u. Lassen) festzulegen, sondern es genügt im Rahmen der Schichttheorie der Ionosphäre vollauf, anzunehmen, daß es eine Glockenfunktion ist, wofür verschiedene praktikable analytische Formen zur Verfügung stehen. Demgemäß wird man sich dann auch mit gewissen allgemeinen Problemstellungen begnügen; so würde es z. B. bereits von Interesse sein, wann die Verteilungskurve  $n = y \cdot e^{-c'x}$ , die aus der Lösung von (9) sich ergibt, die Verteilungskurve  $n_0$  einmal oder zweimal schneidet (vgl. Abb. 1). Schon hierüber scheint sich durch eine allgemeine Diskussion von (9) kaum etwas aussagen zu lassen, sondern nur durch eine numerische Integration für verschiedenen Werte von  $M$  und  $c'$ . Um so mehr gilt dies, wenn wir das Verschwinden der Elektronen nicht nur Anlagerungen, sondern auch Rekombinationen zuschreiben, weil dann eine Linearisierung von (7c) nicht mehr möglich ist. Wir sehen also, wie kompliziert die Dinge selbst bei weitgehender Vereinfachung der Sachlage liegen und daß es fraglich ist, ob sich einigermaßen quantitative Aussagen z. Z. schon machen lassen.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1948.)

# Eine neue wellenmechanische Störungstheorie

Von Hartmut Kallmann und Max Päsler

## Inhaltsübersicht

Im folgenden wird ein neues Verfahren der Störungsrechnung für Probleme, die auf Differentialgleichungen 2. Ordnung führen, mitgeteilt. Es wird zunächst die ungestörte Differentialgleichung mittels Laplace-Transformation in eine Differentialgleichung 1. Ordnung überführt — nur auf Probleme, bei denen dies möglich ist, läßt sich unser Verfahren mit Erfolg anwenden. — Bei der  $\mathfrak{L}$ -Transformation

der Störungsfunktion läßt sich diese häufig in die Form  $\sum a_n \frac{d^n g(p)}{dp^n}$  bringen.

Dadurch wird die Differentialgleichung 1. Ordnung für  $g(p)$  zu einer solchen höherer Ordnung. Da die Differentialquotienten höherer Ordnung nur im Störungsmitglied stehen, lassen sie sich durch sukzessive Approximation direkt durch  $g(p)$  ausdrücken. Es entsteht dann eine Entwicklung nach Potenzen des Störparameters. Als Anwendung wird der Stark-Effekt behandelt, und es wird gezeigt, daß sich allein durch einfache Quadraturen seine Eigenwerte und Eigenfunktionen ermitteln lassen. Die so gefundenen Ergebnisse stehen in vollkommener Übereinstimmung mit denen, die die bisher gebräuchlichen Störungsmethoden lieferten.

## 1. Einleitung

In der Wellenmechanik wie bei vielen physikalischen Problemen, in denen Lösungen einer Differentialgleichung 2. Ordnung betrachtet werden, tritt häufig die Schwierigkeit auf, daß man für das tatsächlich vorliegende Problem eine strenge Lösung der Differentialgleichung nicht zu finden vermag. Man kann aber vielfach eine solche für einen Spezialfall angeben, der oft von dem vorliegenden Problem nur eine „relativ kleine“ Abweichung aufweist. Man geht dann üblicherweise so vor, daß man das einfache ungestörte Problem streng löst und die wahre Lösung durch die ungestörte Lösung plus einer kleinen Störungslösung angibt. Meistens läßt sich dann ein Entwicklungsverfahren finden, nach dem man diese Störungslösung berechnen kann.

Ein in der Wellenmechanik sehr übliches Störungsverfahren besteht darin, die gestörte Lösung in eine unendliche Reihe nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems zu entwickeln und in das Störungsmitglied der Differentialgleichung die ungestörten Eigenfunktionen einzusetzen. Man kann dann auf diese Weise die Koeffizienten der Entwicklung der Störungsfunktion, die „relativ klein“ sind, bestimmen und durch Koeffizientenvergleich die gestörte Lösung in 1. Näherung berechnen. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens kann man diese Koeffizienten in beliebig hoher Näherung bestimmen.

Ein anderes sehr wirksames Störungsverfahren ist von Wentzel-Kramers-Brillouin entwickelt worden, welches im wesentlichen darauf basiert, die ursprüng-



liche Differentialgleichung in eine nicht lineare Differentialgleichung 1. Ordnung (Riccatische Gleichung) umzuformen und dann eine Entwicklung nach Potenzen der Planckschen Konstanten  $\hbar$  durchzuführen.

Wir haben in einigen Arbeiten<sup>1)</sup> gezeigt, daß sich wellenmechanische Probleme oft sehr einfach durch Anwendung der Laplace-Transformation lösen lassen. Diese Methode besitzt überdies noch den Vorteil, daß man alle physikalischen Ergebnisse vielfach direkt aus dem Unterbereich der Laplace-Transformation in besonders einfacher Form ablesen kann, ohne überhaupt in den ursprünglichen Funktionenraum ( $r$ -Raum) zurückgehen zu müssen. Dieses Verfahren führt besonders dann zu einfachen Ergebnissen, wenn, wie es meistens möglich ist, die Differentialgleichung 2. Ordnung im Unterbereich durch eine lineare Differentialgleichung 1. Ordnung dargestellt werden kann.

Man kann nun das oben zuerst geschilderte übliche Störungsverfahren im Unterbereich in vereinfachter Weise übertragen. Es tritt dann zu der Differentialgleichung 1. Ordnung des Unterbereiches entsprechend dem Störungsglied des Oberbereiches ein Störungsglied hinzu, das vielfach einen Differentialquotienten 2. oder höherer Ordnung enthält. Man kann nun die ungestörte homogene Differentialgleichung 1. Ordnung lösen und in das Störungsglied diese ungestörte Lösung einsetzen. Man erhält dann an Stelle der homogenen Differentialgleichung 1. Ordnung eine inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung, wobei das inhomogene Glied von der Störung herrührt. Man kann diese Gleichung, genau so wie wir es in anderen Fällen früher gezeigt haben<sup>2)</sup>, lösen und aus der Lösung der Differentialgleichung des Unterbereiches direkt mit Hilfe der Asymptotik diejenigen Bedingungen finden, bei denen die Lösungen des Oberbereiches im Unendlichen verschwindende Lösungen geben. Man kommt zum Beispiel, wenn man dieses Verfahren auf den Starkeffekt anwendet, in einfacher Weise zu den bekannten Ergebnissen. Dieses Verfahren hat gegenüber der gewöhnlichen Methode den Vorteil, daß es die Störungsfunktion nicht als unendliche Reihe, sondern in geschlossener Form anzugeben gestattet. (Über Einzelheiten hierzu werden wir in einer späteren Arbeit ausführlich berichten.)

Wir haben aber gefunden, daß man, wenn man die Differentialgleichung des Oberbereiches mittels der Laplace-Transformation in eine Differentialgleichung 1. Ordnung des Unterbereiches überführt, ein viel wirksameres Störungsverfahren einschlagen kann. Dies wird im folgenden geschildert.

## 2. Allgemeine Formulierung des Problems

Führt die Transformation der ungestörten Gleichung des Oberbereiches (d. h. in der Variablen  $r$ ) auf eine homogene lineare Differentialgleichung 1. Ordnung im Unterbereich (d. h. in der Variablen  $p$ ), so nimmt die Störungsfunktion vielfach die Form

$$s(p) = \sum a_n \frac{d^n g(p)}{dp^n} \quad (1)$$

an, in der die  $a_n$  Konstanten und

$$g(p) = \mathfrak{L}\{F(r)\} = \int_0^\infty e^{-pr} F(r) dr \quad (2)$$

<sup>1)</sup> H. Kallmann u. M. Päsler, Ann. Physik (6), 2, 292 (1948); (6), 2, 305 (1948) und eine weitere im Druck.

<sup>2)</sup> H. Kallmann u. M. Päsler, l. c.



die Laplace-Transformierte der zu bestimmenden Oberfunktion  $F(r)$  ist. Auf eine Störungsfunktion von der Form (1) wird man geführt, wenn die Störung im Oberbereich durch einen Ausdruck von der Form

$$S(r) = \sum a_n r^n F(r) \quad (3)$$

gegeben ist, da die Ausübung von (2) auf (3) zu (1) führt.

Wir können uns bei der nachstehenden Behandlung stets  $S(r)$  als aus einem Glied bestehend denken, da andernfalls, wenn es die Form (3) besitzt, das Superpositionsgesetz angewendet werden kann. Dann ist offenbar der einfachste Fall durch  $n=2$  gegeben, weil  $n=1$  im Unterbereich ein Störungsglied mit sich bringt, das einen ersten Differentialquotienten darstellt, der die Ordnung der transformierten Gleichung nicht erhöht. Im Falle  $n=2$  dagegen enthält das Störungsglied einen zweiten Differentialquotienten, so daß nun eine Differentialgleichung von der Form

$$\frac{dg(p)}{dp} = f(p) \cdot g(p) + \lambda h(p) \frac{d^2g(p)}{dp^2} \quad (4)$$

auftritt, in der  $f(p)$  und  $h(p)$  bekannte Funktionen sind,  $\lambda$  den Störparameter bedeutet und  $g(p)$  die zu bestimmende Funktion ist. Störungsglieder, bei denen die unabhängige Veränderliche in der 2. Potenz auftritt, finden sich bei vielen wellenmechanischen Problemen etwa beim Starkeffekt, wenn man die gestörte Wellengleichung auf eine solche Form bringt, wie sie bei uns etwa in der Gl. (18) auftritt. Um die Gl. (4) zu lösen, ermitteln wir zunächst eine nullte Näherung von  $g$ , indem wir  $\lambda=0$  setzen. Dann erhält man für

$$\frac{dg}{dp} = f(p) \cdot g(p). \quad (5)$$

Berechnet man aus dem durch (5) gegebenen Wert  $\frac{dg}{dp}$  die 2. Ableitung von  $g$  und geht mit dieser in (4) ein, so erhält man

$$\frac{dg}{dp} = f \cdot g + \lambda h \left( \frac{df}{dp} \cdot g + f \cdot \frac{dg}{dp} \right), \quad (6)$$

in dem nun ein Glied mit  $\lambda^1$  auftritt, weshalb (6) die 1. Näherung für  $\frac{dg}{dp}$  darstellt.

Für den auf der rechten Seite noch stehenden Ausdruck  $\frac{dg}{dp}$  ist der entsprechende Wert (5) einzusetzen, wenn man konsequent alle höheren Potenzen als  $\lambda^1$  unterdrückt. Man erhält dann

$$\frac{dg}{dp} = f \cdot g + \lambda h \left( \frac{df}{dp} \cdot g + f^2 g \right). \quad (7)$$

Man kann dieses Verfahren fortsetzen und nun in dem Störungsglied mit  $\lambda$  in (4)  $g'$  durch den Wert (7) erster Näherung erneut ersetzen und kommt so für  $g'$  zu dem folgenden Wert 2. Näherung

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dp} = & f \cdot g + \lambda h \left[ \frac{df}{dp} \cdot g + f \cdot \frac{dg}{dp} + \lambda h' \left( \frac{df}{dp} \cdot g + f^2 g \right) \right. \\ & \left. + \lambda h \left( \frac{d^2f}{dp^2} \cdot g + \frac{df}{dp} \cdot \frac{dg}{dp} + 2f \frac{df}{dp} \cdot g + f^2 \frac{dg}{dp} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Auf der rechten Seite der letzten Gleichung treten verschiedentlich die Größen  $\frac{dg}{dp}$  auf. Für sie sind die bereits gefundenen Näherungen einzusetzen und zwar jeweils diejenigen, die nach Ausmultiplikation höchstens den Faktor  $\lambda^2$  enthalten, da dieser konsequenterweise höchstens in der 2. Näherung auftreten darf. Man hat also für  $\frac{dg}{dp}$  im 3. Glied der rechten Seite der Gl. (8) die 1. Näherung Gl. (7) und im 7. und 9. Glied die nullte Näherung für  $g'$  Gl. (5) einzusetzen. Geht man mit diesen Werten in (8) ein, so führt dies nach Ausmultiplikation der Klammern und geeigneter Zusammenfassung zu

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dp} = & f \cdot g + \lambda h \left( \frac{df}{dp} + f^2 \right) \cdot g \\ & + \lambda^2 h \left[ h \left( f \cdot \frac{df}{dp} + f^3 + \frac{d^2 f}{dp^2} + 2f \cdot \frac{df}{dp} \right) + h' \left( \frac{df}{dp} + f^2 \right) \right] \cdot g \\ & + \lambda^2 h \left[ h \left( \frac{df}{dp} + f^2 \right) f \cdot g \right], \end{aligned} \quad (9)$$

welche nach weiterer einfacher Umformung in

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dp} = & f \cdot g + \lambda h \left( \frac{df}{dp} + f^2 \right) \cdot g \\ & + \lambda^2 h \left\{ \left[ h \left( 4f \frac{df}{dp} + 2f^3 + \frac{d^2 f}{dp^2} \right) \right] + h' \left( \frac{df}{dp} + f^2 \right) \right\} \cdot g \end{aligned} \quad (10)$$

übergeht. Man kann dieses Verfahren in der gleichen Weise fortsetzen und so unter Benutzung der Gleichung 2. Näherung für  $g'$  durch Einsetzen in das Störungsglied von (4) eine 3. Näherung herleiten. Es läßt sich also auf diese Weise das Störungsproblem in eine Reihe nach steigenden Potenzen von  $\lambda$  entwickeln, und man erhält für die gesamte Differentialgleichung nun eine homogene lineare Differentialgleichung 1. Ordnung für  $g$ , in der nur bekannte Funktionen auftreten.

Diese Entwicklung nach dem Störungsparameter entspricht in gewisser Weise auch einer Entwicklung nach Potenzen der Planckschen Konstante  $\hbar$ , da das Auftreten eines Differentialquotienten  $\frac{d}{dp}$  einem mit  $\hbar$  multiplizierten Operator analog ist. Man kann dasselbe Verfahren natürlich auch dann anwenden, wenn Differentialquotienten höherer Ordnung im Störungsglied auftreten. Auch diese lassen sich nach derselben Methode in eine Näherungsgleichung 1. Ordnung überführen.

### 3. Anwendung auf den Starkeffekt

Wir wenden dieses Verfahren nun auf den Starkeffekt an, der in den parabolischen Koordinaten  $\xi$  und  $\eta$  durch die Gleichungen

$$\left\{ \frac{d}{d\xi} \left( \xi \frac{du}{d\xi} \right) + \left( \frac{1}{2} E \xi + Z_1 - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{F}{4} \xi^2 \right) \cdot u = 0 \right. \quad (11)$$

$$\left. \left\{ \frac{d}{d\eta} \left( \eta \frac{du}{d\eta} \right) + \left( \frac{1}{2} E \eta + Z_2 - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{F}{4} \eta^2 \right) \cdot u = 0 \right. \right. \quad (12)$$

beschrieben wird<sup>3)</sup>. In ihnen bedeuten

$$\left. \begin{array}{l} u \text{ die Wellenfunktion} \\ E \text{ die Energie} \\ (Z_1 + Z_2) = Z \text{ die Kernladung} \\ m \text{ die azimutale Quantenzahl} \\ F \text{ die störende Feldstärke.} \end{array} \right\} \text{ in Hartreeschen} \\ \text{atomaren Einheiten}$$

Führt man die Bezeichnungen

$$\begin{aligned} A &= -\frac{F}{4} \\ B &= \frac{E}{2} \\ C &= Z_1 \\ D &= -\frac{m^2}{4} \end{aligned} \quad (13)$$

ein, so geht (11) über in

$$\xi \frac{d^2 u}{d\xi^2} + \frac{du}{d\xi} + (A \xi^2 + B \xi + C + D \xi^{-1}) u = 0, \quad (14)$$

in welcher Gleichung man wieder durch den Ansatz<sup>4)</sup>

$$u = \xi^\delta \cdot v \quad (15)$$

durch geeignete Wahl des noch unbestimmten Exponenten  $\delta$  das  $D$  enthaltende Glied zum Verschwinden bringen kann. Durch Eingehen mit (15) in (14) gelangt man zu

$$\xi^{\delta+1} \cdot \frac{d^2 v}{d\xi^2} + (2\delta + 1) \xi^\delta \cdot \frac{dv}{d\xi} + [\underbrace{(\delta^2 + D)}_{=0} \xi^{\delta-1} + C \xi^{\delta+1} + B \xi^{\delta+1} + A \xi^{\delta+3}] v = 0, \quad (16)$$

woraus erkenntlich wird, daß die kleinste Potenz von  $\xi$  dann verschwindet, wenn

$$\delta = \pm \sqrt{-D} = \pm \frac{m}{2} \quad (17)$$

gewählt wird. Nach Division durch  $\xi^\delta$  verbleibt dann

$$\xi \cdot \frac{d^2 v}{d\xi^2} + (1 \pm m) \frac{dv}{d\xi} + [C + B \xi + A \xi^2] v = 0. \quad (18)$$

Diese Gleichung ist, wenn man von dem Störungsglied  $A \xi^2$  absieht, von derselben Art, wie wir sie schon früher behandelt haben und die durch Anwendung der Laplace-Transformation im „Unterbereich“ eine Differentialgleichung 1. Ordnung liefert. Das  $\xi^2$  im Störungsglied bringt nun einen Differentialquotienten 2. Ordnung mit sich. Man erhält aus (18) durch  $\mathfrak{L}$ -Transformation

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dp} [p^2 g - p v(0) - v'(0)] + (1 \mp m) [p g(p) - v(0)] \\ + C g - B \frac{dg}{dp} + A \frac{d^2 g}{dp^2} = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

<sup>3)</sup> H. Bethe, Hdb. d. Phys. Bd. XXIV/1, S. 296 und 404, J. Springer, Berlin, 1938.

<sup>4)</sup> H. Kallmann u. M. Päsler, Ann. Physik (6), 2, 292 (1948).

welche Beziehung nach Einführung der Größe

$$\mu = 1 \mp m \quad (20)$$

zu folgender Gleichung führt

$$\frac{dg}{dp} = \frac{C - \mu p}{p^2 + B} g + \frac{A}{p^2 + B} \frac{d^2 g}{dp^2} \quad (21)$$

Dabei muß man voraussetzen, daß für  $m > 0$

$$v(0) = 0 \quad (22)$$

ist. Das Zutreffen dieser Bedingung werden wir später (auf S. 312) nachweisen. Für den Fall  $m = 0$  erhält man Gl. (21) auch ohne die Bedingung (22), da dann die mit  $v(0)$  behafteten Glieder in (19) sich gerade fortheben. Für die Lösung mit  $m = 0$  ist in der Tat auch die Bedingung (22), wie wir sehen werden, nicht erfüllt. (Näheres siehe S. 312.)

Gl. (21) ist von der Form (4), wenn man  $A$  als Störungsparameter ansieht und ferner

$$f(p) = \frac{C - \mu p}{p^2 + B} \quad (23)$$

$$h(p) = \frac{1}{p^2 + B} \quad (24)$$

$$\lambda = A = -\frac{F}{4} \quad (25)$$

setzt. Man kann also sofort die Differentialgleichungen des Starkeffektes mit Hilfe der anfangs geschilderten Methode in eine Gleichung 1. Ordnung umformen. Wir führen noch folgende Bezeichnungen ein: Die in dem Nenner von  $f$  und  $h$  auftretende Größe  $B$  setzen wir

$$B = -a^2, \quad (26)$$

also

$$a = +\sqrt{-B} = +\sqrt{-\frac{E}{2}}. \quad (27)$$

Zerlegen wir nun  $f$  in Partialbrüche, so kann man es schreiben

$$\frac{C - \mu p}{p^2 + B} = \frac{C - \mu p}{p^2 - a^2} = \frac{\alpha}{p + a} + \frac{\beta}{p - a} \quad (28)$$

mit

$$\alpha = -\frac{C + a\mu}{2a} = -\frac{Z_1 + \sqrt{-\frac{E}{2}}(1 \mp m)}{2\sqrt{-\frac{E}{2}}} \quad (29)$$

$$\beta = \frac{C - a\mu}{2a} = \frac{Z_1 - \sqrt{-\frac{E}{2}}(1 \mp m)}{2\sqrt{-\frac{E}{2}}} \quad (30)$$

Mit diesen Werten ergibt sich nach (10) für die 2. Näherung von  $g'$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{g} \frac{dg}{dp} = & \frac{\alpha}{p+a} + \frac{\beta}{p-a} \\ & + A \left[ \frac{\alpha(\alpha-1)}{(p+a)^2(p-a)} + \frac{\beta(\beta-1)}{(p-a)^2(p+a)} + \frac{2\alpha\beta}{(p+a)^2(p-a)^2} \right] \\ & + A^2 \left\{ \frac{1}{(p^2-a^2)^2} \left[ \frac{2\alpha(1-2\alpha+\alpha^2)}{(p+a)^2} + \frac{2\alpha\beta(-2+3\alpha)}{(p+a)^2(p-a)} + \frac{2\alpha\beta(3\beta-2)}{(p+a)(p-a)^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2\beta(1-2\beta+\beta^2)}{(p-a)^2} \right] - 2p \left[ \frac{\alpha(\alpha-1)}{(p+a)^2(p-a)^2} + \frac{\beta(\beta-1)}{(p+a)^2(p-a)^2} \right] \right. \\ & \left. + \frac{2\alpha\beta}{(p+a)^2(p-a)^2} \right\} \cdot \frac{1}{p^2-a^2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Wir zeigen anschließend, daß aus dieser letzten Beziehung die bekannten Eigenwerte des Störkoeffizienten herzuleiten sind. Für die 1. Näherung verbleibt für  $g$  die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{dg}{g} = & \left\{ \frac{\alpha}{p+a} + \frac{\beta}{p-a} + A \left[ \frac{\alpha(\alpha-1)}{(p+a)^2(p-a)} + \frac{\beta(\beta-1)}{(p-a)^2(p+a)} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{2\alpha\beta}{(p+a)^2(p-a)^2} \right] \right\} dp. \end{aligned} \quad (32)$$

Durch Integration liefern die auf der rechten Seite stehenden einzelnen Glieder folgende Ausdrücke:

$$\int \frac{\alpha}{p+a} dp + \int \frac{\beta}{p-a} dp = \ln(p+a)^\alpha (p-a)^\beta \quad (33)$$

$$\int \frac{dp}{(p+a)^2(p-a)} = \frac{-1}{8a^3} \left[ \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| + 2 \frac{p-a}{p+a} - \frac{1}{2} \left( \frac{p-a}{p+a} \right)^2 \right] \quad (34)$$

$$\int \frac{dp}{(p-a)^2(p+a)} = \frac{1}{8a^3} \left[ \ln \left| \frac{p-a}{p+a} \right| + 2 \frac{p+a}{p-a} - \frac{1}{2} \left( \frac{p+a}{p-a} \right)^2 \right] \quad (35)$$

$$\int \frac{dp}{(p+a)^2(p-a)^2} = \frac{-1}{8a^3} \left[ \left( \frac{p+a}{p-a} \right) - 2 \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| - \frac{p-a}{p+a} \right]. \quad (36)$$

Die Lösung ist also von der Form <sup>2)</sup>, wenn  $\varphi$  ein Funktionszeichen bedeutet,

$$g(p) = \text{const} \frac{(p-a)^x}{(p+a)^y} e^{A\varphi\left(\frac{p-a}{p+a}\right)} = \text{const} \frac{(p-a)^x}{(p+a)^y} \left[ 1 + A\varphi\left(\frac{p-a}{p+a}\right) + \dots \right], \quad (37)$$

wobei die Entwicklung der  $e$ -Funktion nach Potenzen von  $A$  in dieser Gleichung 1. Näherung konsequenterweise bei der ersten Potenz von  $A$  abgebrochen wird. Für die Größen  $x$  und  $y$  ergibt sich, wie aus (32) unter Beachtung von (33) bis (36) unmittelbar folgt,

$$x = \beta + A \left[ \frac{\alpha(\alpha-1)}{8a^3} + \frac{\beta(\beta-1)}{8a^3} - \frac{\alpha\beta}{2a^3} \right] \quad (38)$$

$$y = -\alpha + A \left[ \frac{\alpha(\alpha-1)}{8a^3} + \frac{\beta(\beta-1)}{8a^3} - \frac{\alpha\beta}{2a^3} \right]. \quad (39)$$

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu das im Anschluß an Gl. (67) Gesagte.

Sie enthalten naturgemäß ebenfalls den Störparameter  $A$ . Die Bestimmung der Eigenwerte erfolgt durch die Forderung, daß die Oberfunktion im Unendlichen möglichst klein sein soll. Um das Verhalten der Eigenfunktion des Oberbereiches im Unendlichen zu bestimmen, verwenden wir wieder\*) die Asymptotik. Das Glied  $(p-a)$  ergibt im Oberbereich ein Unendlichwerden wie  $e^{+a\xi}$ , es sei denn, daß der Exponent dieses Gliedes positiv ganzzahlig oder Null ist. Es muß also der Exponent  $x$  des ersten Gliedes von (37) dieser Bedingung genügen, also gelten:

$$\beta + A \left[ \frac{\alpha(\alpha-1)}{8a^3} + \frac{\beta(\beta-1)}{8a^3} - \frac{\alpha\beta}{2a^3} \right] = n_1. \quad (40)$$

Dann gibt dieses erste, das Hauptglied unserer Eigenfunktion, sicherlich keinen endlichen Beitrag für die Wellenfunktion im Unendlichen des Oberbereiches. Nun treten aber in dem Störungsteil der Lösung auch Potenzen von  $\frac{1}{p-a}$  auf und zwar, wie man aus den Gl. (34) bis (36) sieht, sogar mit beliebig hoher Potenz, wenn man die  $e$ -Funktion nach Potenzen des Exponenten entwickelt. Solche Glieder würden Beiträge liefern, deren Oberfunktion im Unendlichen unendlich wird. Sie sind aber stets von kleinerer Größenordnung, da sie die erste oder höhere Potenzen des Störungsparameters als Faktor enthalten. Sie sind aber, wie wir bei der 2. Näherung zeigen werden, ohne Bedeutung. Die durch die Bedingung  $x$  positiv ganzzahlig oder Null ausgezeichneten Lösungen sind aber diejenigen, bei denen der Hauptteil der Eigenfunktion nicht im Unendlichen liegt, sondern in der nächsten Nähe des Atoms konzentriert ist.

Auch das Verhalten im Nullpunkt bestimmen wir wieder mit Hilfe der Asymptotik, und zwar durch Entwicklung der Unterfunktion für  $p \rightarrow \infty$ . Das erste Glied liefert als höchste Potenz von  $\frac{1}{p} : p^{(\beta+\alpha)}$ . In dem zweiten Glied von (37) treten nun für  $p$  noch Glieder auf von der Form  $1 + \frac{c_1}{p} + \frac{c_2}{p^2} + \dots$ . Die höchste Potenz von  $\frac{1}{p}$  hat also den Exponenten  $-(\beta+\alpha)$ . Aus (38) und (39) im Zusammenhang mit (29) und (30) folgt dann  $(\beta+\alpha) = -\mu = -(1 \mp m)$ . Damit nun für  $m > 0$  Gl. (22)  $v(0) = 0$  erfüllt ist, muß  $\mu > 1$  sein. Es ist also in den Gl. (17) und (20) und in den entsprechenden folgenden Gleichungen das untere Vorzeichen von  $m$  zu wählen. Für  $m = 0$  verschwindet aber die Oberfunktion nicht, sondern strebt einer Konstanten zu, die durch die Integrationskonstante Const gegeben wird. Es verschwindet also in diesem Falle  $v(0)$  nicht. Trotzdem tritt in der Differentialgleichung, wie wir schon oben gezeigt haben, kein inhomogenes Glied auf, da sich dieses für den Spezialfall  $m = 0$  aus der Gl. (19) gerade heraushebt. —

Wir kehren nun zu Gl. (40) zurück und setzen in ihr für  $A$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  ihre Werte (27), (29) und (30) ein. Berücksichtigt man noch (13) und (20), so erhält man aus (40)

$$\frac{Z_1 - (1 \mp m) \sqrt{-\frac{E}{2}}}{2 \sqrt{-\frac{E}{2}}} + \frac{F}{8 \sqrt{(-\frac{E}{2})^3}} \left[ \frac{Z_1^2}{2E} - \frac{1 \mp m}{4} + \frac{Z_1^2}{4E} + \frac{(1 \mp m)^2}{8} \right] = n_1. \quad (41)$$

\*) H. Kallmann u. M. Päsler, l. c.



Dies ist für  $Z_1$  eine quadratische Gleichung

$$-\frac{F}{2E} \cdot \frac{3Z_1^2}{4E} + Z_1 - \left[ \frac{F}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) \right] = 0, \quad (42)$$

deren Lösung

$$Z_1 = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - \frac{3F}{2E^3} \left[ \frac{F}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) \right]}}{-\frac{3F}{4E^2}} \quad (43)$$

lauten. Entwickelt man die Wurzel, so erhält man

$$Z_1 = \frac{-1 (\pm) \left\{ 1 - \frac{3F}{4E^3} \left[ \frac{F}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) \right] - \frac{1}{8} \frac{9F^2}{4E^4} [\dots]^2 \dots \right\}}{-\frac{3F}{4E^2}} \quad (44)$$

$$= \frac{F}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) + \frac{3\lambda}{8E^2} \left[ \frac{\lambda}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) \right]^2 \quad (45)$$

$$= \left[ \frac{F}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) \right] \left\{ 1 + \frac{3F}{8E^2} \left[ \frac{F}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) \right] \right\} \quad (46)$$

$$= \frac{F}{16E} (m^2 - 1) + \sqrt{-\frac{E}{2}} (1 \mp m + 2n_1) - \frac{3F}{8E^2} \frac{E}{2} (1 \mp m + 2n_1)^2 + F^2 \{ \dots \}. \quad (47)$$

Da zunächst nur die 1. Näherung bestimmt werden soll, sind konsequent höhere Potenzen als die erste von  $F$  zu vernachlässigen, und es folgt dann aus der letzten Gleichung nach weiterer elementarer Umformung die bekannte<sup>7)</sup> Beziehung

$$Z_1 = \sqrt{-2E} \left( n_1 + \frac{1 \mp m}{2} \right) - \frac{F}{8E} (6n_1^2 \mp 6n_1 m + m^2 + 6n_1 \mp 3m + 2). \quad (48)$$

Wir zeigen nun, daß auch die 2. Näherung (quadratischer Starkeffekt) aus der bereits vorn angegebenen Gl. (31) sich auf dieselbe Weise herleiten läßt. Hierzu ist es notwendig, den in (31) mit dem Koeffizienten  $A^2$  behafteten geschweiften Klammerausdruck ebenfalls zu berücksichtigen. Wir multiplizieren zunächst die Gl. (32) aus, was zu

$$\begin{aligned} \frac{dg}{g} = & \left\{ \frac{\alpha}{p+a} + \frac{\beta}{p-a} + A \left[ \frac{\alpha(\alpha-1)}{(p+a)^3(p-a)} + \frac{\beta(\beta-1)}{(p-a)^3(p+a)} + \frac{2\alpha\beta}{(p+a)^2(p-a)^2} \right] \right. \\ & + A^2 \left[ \frac{2\alpha(1-\alpha)^2}{(p+a)^5(p-a)^2} + \frac{2\alpha\beta(3\alpha-2)}{(p+a)^4(p-a)^3} + \frac{2\alpha\beta(3\beta-2)}{(p+a)^3(p-a)^4} + \frac{2\beta(1-\beta)^2}{(p+a)^2(p-a)^5} \right. \\ & \left. \left. - \frac{2\alpha(\alpha-1)p}{(p+a)^4(p-a)^3} - \frac{2\beta(\beta-1)p}{(p+a)^3(p-a)^4} - \frac{4\alpha\beta p}{(p+a)^4(p-a)^4} \right] \right\} dp \quad (49) \end{aligned}$$

<sup>7)</sup> H. Bethe, l. c. S. 405, Gl. (30,7).

führt. In den drei letzten Brüchen von (49) führen wir  $p-a$  bzw.  $p+a$  ein, um diese auf eine den vier vor ihnen stehenden Brüchen analoge Form zu bringen. Dies ergibt

$$= A^0 + A^1 [\dots] + A^2 [\ast + \ast + \ast + \ast] \\ - 2\alpha(\alpha-1) \frac{(p-a)+a}{(p+a)^3(p-a)^3} - 2\beta(\beta-1) \frac{(p+a)-a}{(p+a)^3(p-a)^3} \quad (50)$$

$$- 2\alpha\beta \frac{(p-a)+a}{(p+a)^4(p-a)^4} - 2\alpha\beta \frac{(p+a)-a}{(p+a)^4(p-a)^4} \\ = \dots A^2 \left[ \dots - \frac{2\alpha(\alpha-1)}{(p+a)^3(p-a)^3} - \frac{2\beta(\beta-1)}{(p+a)^3(p-a)^3} - \frac{2\alpha\beta}{(p+a)^4(p-a)^4} \right. \\ \left. - \frac{2\alpha\beta}{(p+a)^3(p-a)^4} - \frac{2\alpha(\alpha-1)a}{(p+a)^3(p-a)^3} + \frac{2\beta(\beta-1)a}{(p+a)^3(p-a)^3} - \frac{2\alpha\beta a}{(p+a)^4(p-a)^4} \right. \\ \left. + \frac{2\alpha\beta a}{(p+a)^4(p-a)^4} \right], \quad (51)$$

woraus durch Zusammenfassung folgt

$$= \dots A^2 \left[ \frac{2\alpha(\alpha-1)^2 - 2\alpha(\alpha-1)}{(p+a)^3(p-a)^3} + \frac{2\beta(\beta-1)^2 - 2\beta(\beta-1)}{(p+a)^3(p-a)^3} \right. \\ \left. + \frac{2\alpha\beta(3\alpha-2) - 2\alpha\beta}{(p+a)^4(p-a)^3} + \frac{2\alpha\beta(3\beta-2) - 2\alpha\beta}{(p+a)^3(p-a)^4} - \frac{2\alpha(\alpha-1)a}{(p+a)^3(p-a)^3} \right. \\ \left. + \frac{2\beta(\beta-1)a}{(p+a)^3(p-a)^3} \right]. \quad (52)$$

Ihre Integration führt auf Glieder von der Form

$$\int \frac{dp}{(p+a)^k(p-a)^k} = \frac{(-1)^k}{(2a)^{k+k-1}} \binom{k+k-2}{k-1} \ln \frac{p+a}{p-a} + \dots, \quad (53)$$

wobei durch die Punkte diejenigen Glieder angedeutet sind, die analog zu (34) bis (37) nur Potenzen von  $\frac{p+a}{p-a}$  enthalten und für die Eigenwertbestimmung (siehe S. 312) nicht interessieren. Nach (53) folgt für die logarithmischen Beiträge der Glieder von (52):

$$\int \frac{dp}{(p+a)^5(p-a)^3} = \frac{5}{2^5 a^8} \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| + \dots \quad (54)$$

$$\int \frac{dp}{(p+a)^3(p-a)^5} = \frac{-5}{2^5 a^8} \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| + \dots \quad (55)$$

$$\int \frac{dp}{(p+a)^4(p-a)^3} = \frac{-10}{2^6 a^8} \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| + \dots \quad (56)$$

$$\int \frac{dp}{(p+a)^3(p-a)^4} = \frac{10}{2^6 a^8} \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| + \dots \quad (57)$$

$$\int \frac{dp}{(p+a)^5(p-a)^3} = \frac{-15}{2^7 a^7} \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| + \dots \quad (58)$$

$$\int \frac{dp}{(p+a)^3(p-a)^5} = \frac{-15}{2^7 a^7} \ln \left| \frac{p+a}{p-a} \right| + \dots \quad (59)$$

Für den Exponenten von  $\log \frac{p-a}{p+a}$  ergibt sich also

$$-2 \left[ \frac{5\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)}{2^6 a^4} - \frac{5\beta(\beta-1)(\beta-2)}{2^6 a^4} - \frac{30\alpha\beta(\alpha-1)}{2^4 a^4} + \frac{30\alpha\beta(\beta-1)}{2^4 a^4} \right. \\ \left. + \frac{15\alpha(\alpha-1)a}{2^7 a^7} - \frac{15\beta(\beta-1)a}{2^7 a^7} \right], \quad (60)$$

was sich zusammenziehen läßt in

$$-\frac{5A^2}{2^5 \cdot a^6} \left[ \alpha(\alpha-1) \left( \alpha - \frac{1}{2} \right) - \beta(\beta-1) \left( \beta - \frac{1}{2} \right) - 6\alpha\beta(\alpha-\beta) \right]. \quad (61)$$

Führt man wieder für  $\alpha$  und  $\beta$  ihre Werte ein, so folgt

$$\alpha(\alpha-1) \left( \alpha - \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{8a^3} \{ C^3 + 3aC^2(2+m) + a^2C(11+12m+3m^2) \\ + a^3(6+11m+6m^2+m^3) \} \quad (62)$$

$$\beta(\beta-1) \left( \beta - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{8a^3} \{ C^3 - 3aC^2(2+m) + a^2C(11+12m+3m^2) \\ - a^3(6+11m+6m^2+m^3) \} \quad (63)$$

$$6\alpha\beta(\alpha-\beta) = \frac{1}{8a^2} [12C^3 - 12a^2C(1+2m+m^2)]. \quad (64)$$

Dies in (61) eingesetzt, führt schließlich zu

$$-\frac{1}{8a^3} \{ 14C^3 + a^2C(10-6m^2) \} = -\frac{1}{8a^3} \{ 14C^3 + 2a^2C(5-3m^2) \} \\ = -\frac{2}{8a^3} \{ 7C^3 + a^2C(5-3m^2) \} \quad (65) \\ = \frac{+2}{8 \frac{E}{2} \sqrt{-\frac{E}{2}}} \left\{ 7Z_1^2 - \frac{E}{2} Z_1(5-3m^2) \right\}.$$

Nun verlangt die Asymptotik, daß der Exponent des Gliedes von  $\frac{p-a}{p+a}$ , also die Summe aus (38) und der rechten Seite von (65) eine ganze Zahl  $n_1$  ist. Es muß also gelten, wenn man noch die ausgeklammerten Faktoren berücksichtigt:

$$Z_1 = \sqrt{-2E} \left( n_1 + \frac{1+m}{2} \right) - \frac{F}{2E} \left[ \frac{3Z_1^2}{4E} - \frac{1-m^2}{8} \right] \\ + \frac{5F^2}{2^{11} \sqrt{(-\frac{E}{2})^3}} \left[ 7Z_1^3 - \frac{E}{2} Z_1(5-3m^2) \right]. \quad (66)$$

Aus dieser Bedingung läßt sich ebenso wie oben in erster Näherung die den Eigenwert bestimmende Größe  $Z_1$  in 2. Näherung errechnen. Es ergibt sich mit  $\varepsilon = \sqrt{-2E}$  für

$$Z_1^{(2)} = -\frac{F^2}{2^6} \varepsilon^{-3} (m+2n+1) [8m^2 + 34(2m+2n^2+m+2n) + 36], \quad (67)$$

welche Gleichung mit den Ergebnissen, die die bisher verwendeten Störungsmethoden lieferten, völlig übereinstimmt.

Nachdem die Exponenten der Unterfunktion  $g(p)$  bestimmt worden sind, lassen sich aus ihr durch Rücktransformation auch die Eigenfunktionen des Stark-Effekt-Problems ermitteln. Ihrem Hauptanteil, d. i. der  $F$  nicht enthaltende Teil von Gl. (37), entspricht eine Oberfunktion, die, wie leicht ersichtlich, die Form

$$v = e^{-a\xi} \sum_{i=m}^{n_1+m} a_i \xi^i \quad (68)$$

hat, also ein Polynom in  $\xi$  darstellt. Sie ist identisch mit der Eigenfunktion des ungestörten Problems. Die Anteile der Eigenfunktionen, die im Exponenten der  $e$ -Funktion  $F$  und  $F^2$  enthalten, weisen Glieder mit  $\left(\frac{1}{p-a}\right)^k$  und  $\left(\frac{1}{p+a}\right)^k$  auf, wo  $k$  die Werte 1, 2, 3, 4 durchläuft. Für  $k=4$  ist der Koeffizient proportional  $-A^2$ . Die Eigenfunktion verschwindet also, ist aber trotzdem im Komplexen nicht regulär. Sie gibt, wie man mit Hilfe der Asymptotik leicht zeigen kann, im Unendlichen zu unendlich großen Eigenfunktionen Anlaß. Entwickelt man aber die  $e$ -Funktion konsequent nur bis zum quadratischen Glied in  $A$  bzw.  $F$ , so verschwinden wegen des Faktors vor der Klammer in (37) die Eigenfunktionen mit höheren  $n_1 > 3$ , für die Werte bis  $n_1 = 3$  verschwinden aber die entsprechenden Koeffizienten der das Unendlichwerden bedingenden Glieder.

[So wird der Koeffizient von  $\frac{1}{(p-a)^4}$  proportional zu  $\beta(\beta-1)(\beta-2)(\beta-3)$ .] Das Auftreten der mit  $A$  und  $A^2$  behafteten Glieder bewirkt im allgemeinen im Oberbereich eine Verschiebung der Ladung nach außen, denn es treten höhere Potenzen von  $\xi$  und  $\eta$  auf.

#### Anmerkung bei der Korrektur

Man kann das Ergebnis (67) einfacher als vorstehend dargelegt finden, indem man direkt von (49) ausgeht. Entwickelt man deren rechte Seite nach Potenzen von  $\frac{1}{p-a}$ , so ist die oben ausgeführte Eigenwertbedingung identisch mit der Forderung, daß der Koeffizient  $K$  des Gliedes  $\frac{K}{p-a}$  positiv ganzzahlig oder Null sein muß. Aus der elementaren Entwicklung von (49) ergibt sich für  $K$  die Summe von (40) und (61). Drückt man nun darin in den Gliedern, die  $A^1$  enthalten,  $\alpha$  und  $\beta$  durch ihre ersten Näherungen aus, die man aus  $K=n$  bei Vernachlässigung des  $A^1$  enthaltenden Gliedes findet [sie entspricht Gl. (40)] und in den Gliedern mit  $A^2$   $\alpha$  und  $\beta$  durch ihre nullten Näherungen [ $\beta=n$ ,  $\alpha=-(n+\mu)$ ] aus, so ergibt sich unmittelbar Gl. (67). Analog ließen sich auf einfache Weise Näherungen höherer Ordnung ermitteln.

Berlin-Charlottenburg, Inst. f. Theor. Phys. der Techn. Universität und  
Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie u. Elektrochemie u.  
Gastabteilungen.

(Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1948.)

## **Die Bestimmung der Energie von $\alpha$ -Teilchen mit dem Kristall-Leuchtmassenzähler**

Von I. Broser und H. Kallmann

(Mit 7 Abbildungen)

### **Inhaltsübersicht**

In Fortführung früherer Messungen werden Untersuchungen an einigen Leuchtstoffen durchgeführt, um den Zusammenhang zwischen der Energie einzelner sowie auch vieler anregender  $\alpha$ -Teilchen mit der erzeugten Lichtintensität quantitativ aufzuweisen. Es zeigt sich, daß bei Verwendung von einzelnen großen CdS-Ag-Kristallen als Leuchtstoff die durch einzelne  $\alpha$ -Teilchen bestimmter Energie erzeugten einzelnen Lichtblitze nicht nur von nahezu gleicher Größe sind, sondern daß auch ihre Intensität innerhalb der vorliegenden Meßgenauigkeiten von etwa 5% proportional der  $\alpha$ -Energie ist. Allerdings liefern nur wenige besonders hergestellte und ausgesuchte Kristalle diese guten und einheitlichen Ergebnisse. Während für Messungen an einzelnen Lichtblitzen nur große Kristalle gleichmäßige Resultate liefern, ergibt sich für die Messungen mit vielen anregenden  $\alpha$ -Teilchen auch mit einem pulverförmigen Leuchtstoff vom ZnS-Typ ein gut linearer Zusammenhang zwischen der Lichtintensität und der gesamten absorbierten Energie der Teilchen.

### **I. Einleitung**

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1)</sup> haben wir versucht, den Zusammenhang zwischen der Energie von  $\alpha$ -Teilchen, welche einen Leuchtstoff zum Leuchten anregen, mit der erzeugten Lichtintensität aufzufinden. Bei Anregung mit einzelnen Teilchen hatte sich ergeben, daß es mit Hilfe der bisher meist verwendeten polykristallinen Leuchtstoffe nicht möglich ist, energieproportionale einzelne Lichtblitze zu erzielen. Die von nahezu energieglichen  $\alpha$ -Teilchen erzeugten Lichtimpulse streuten in ihrer Intensität beträchtlich und unterschieden sich manchmal bis um einen Faktor 5. Es war somit unmöglich, quantitativ von der Größe der Lichtblitze auf die Energie der erregenden  $\alpha$ -Teilchen zu schließen. Eine Besserung dieser Verhältnisse trat ein, als wir größere einzelne Kristalle aus CdS als Leuchtstoff benutzten; jedoch war auch in diesem Falle die auftretende Streuung der Lichtblitzintensitäten noch ziemlich groß. Durch Benutzung besonders guter, ausgesuchter CdS-Kristalle und Ausschaltung aller bei den Messungen auftretenden Fehlerquellen ist es uns nunmehr gelungen, wirklich energieproportionale Lichtimpulse zu erhalten.

Wir haben außerdem die Frage nach der Abhängigkeit der Lichtausbeute verschiedener Leuchtstoffe von der Energie vieler gleichzeitig eingestrahelter  $\alpha$ -Teil-

<sup>1)</sup> I. Broser und H. Kallmann, Ann. Physik (6) 4, 61 (1948).

chen erneut untersucht und gefunden, daß der Zusammenhang zwischen Lichtintensität und  $\alpha$ -Energie sowohl bei den einheitlichen CdS-Ag-Kristallen als auch bei einem pulverförmigen Leuchtstoff vom Typ ZnS linear ist. Jedoch ist die Meßgenauigkeit bei den jetzigen Untersuchungen erheblich größer als in der erwähnten Arbeit<sup>1)</sup>.

## II. Meßanordnung

Die Messungen wurden im wesentlichen in der bereits früher<sup>1)</sup> beschriebenen Anordnung durchgeführt: Die Energie der  $\alpha$ -Teilchen konnte aus Reichweite-messungen in einem evakuierbaren Glasgefäß bestimmt werden. Als  $\alpha$ -Strahlenquelle wurde diesmal ein etwa 1/100 mC starkes stiftförmiges Poloniumpräparat benutzt, welches  $\alpha$ -Teilchen von nahezu homogener Energie aussandte. Bei Einzelmessungen konnte während des Betriebes eine verspiegelte Blende mit einem Lochdurchmesser von 1 mm über den Leuchtstoff geschoben werden, um die Zahl der zu registrierenden Teilchen nicht allzu groß und den Ort der Lichtaussendung möglichst klein zu halten. Als Nachweisgerät diente wieder ein empfindlicher Sekundärelektronenvervielfacher, der zur Registrierung der einzelnen  $\alpha$ -Lichtblitze an einen Oszillographen oder ein Zählwerk, zum Nachweis größerer gleichmäßiger Helligkeiten an ein Galvanometer angeschlossen werden konnte.

## III. Meßergebnisse

### 1. Zählung einzelner $\alpha$ -Lichtblitze

Mit einem von R. Warminsky in unseren Laboratorien hergestellten und nach einem besonderen Verfahren mit Ag aktivierten CdS-Einkristall wurden Intensitätsbestimmungen entsprechend unseren früheren Versuchen durchgeführt.

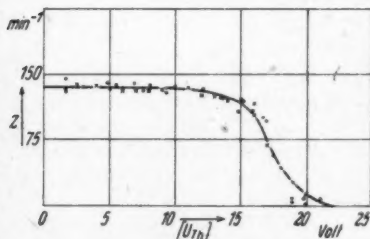


Abb. 1. Energieverteilung der  $\alpha$ -Teilchen (●●●) und Intensitätsverteilung der erzeugten Lichtimpulse (×××) (stiftförmiges Präparat)

Bei der Auswahl des Kristalles aus einer großen Zahl von weniger brauchbaren stellte es sich heraus, daß Kristalle mit besonders großer Lichtausbeute auch besonders gut energieproportionale Lichtblitze erzeugen. Eine möglichst gleichmäßige und vollständige Durchaktivierung der CdS-Kristalle scheint also die Bedingung zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse zu sein.

Abb. 1 zeigt die Zahl der durch  $\alpha$ -Teilchen erzeugten Lichtblitze in Abhängigkeit von der am Thyatron erzeugten Stoßgröße, also von ihrer Intensität. Man erkennt, daß alle Szintillationen mindestens 60% der Helligkeit der größten

Lichtblitze erreichen, und daß dann ein relativ scharfer Abfall der Verteilungskurve eintritt. Wir haben uns nun noch überzeugt, daß dieser Verlauf nicht etwa mit noch vorhandenen Schwankungen im Leuchtprozeß zu erklären ist, sondern nur von der Inhomogenität der Energie der  $\alpha$ -Teilchen herrührt. Zu diesem Zweck wurde nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> aus der Reichweiteverteilung die Energieverteilung der  $\alpha$ -Strahlung bestimmt. Die Meßpunkte dieser Untersuchung haben wir im selben Maßstab ebenfalls in Abb. 1 eingetragen. Wie man sieht, ist



die Abweichung von der Helligkeitsverteilung sehr klein und liegt durchaus im Bereich der Fehlergrenzen. Mit einem derartigen Kristall können nunmehr beliebige Energieverteilungen von  $\alpha$ -Strahlen durch direkte Intensitätsverteilungsmessung der Lichtblitze auf einfachste Weise bestimmt werden.

Wir haben diese Tatsache benutzt, um ein von uns hergestelltes relativ homogenes, sehr schwaches Poloniumpräparat durchzumessen. Die radioaktive Substanz war auf einer Glasplatte angebracht und noch mit einer dünnen, nicht ganz homogenen Collodiumhaut überzogen, so daß im ungünstigsten Falle noch eine Schichtdicke von etwa  $1 \text{ mg/cm}^2$  von den  $\alpha$ -Teilchen zu durchdringen war, bevor sie auf den Kristall auftreffen konnten. Da die Polonium- $\alpha$ -Teilchen in festen Körpern etwa eine Reichweite von  $5 \text{ mg/cm}^2$  besitzen, dürfte eine Reichweitenstreuung von etwa 20% bzw. eine Energiestreuung von 15% vorhanden sein.

Die Messung erfolgte in folgender einfacher Anordnung: Der Kristall wurde auf einer Glasplatte befestigt, mit einem Spiegel, der eine kleine Durchbohrung besaß,

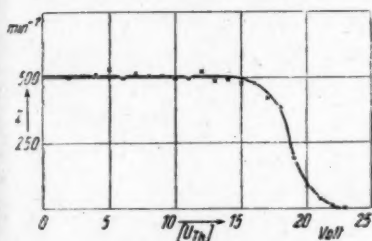


Abb. 2. Intensitätsverteilung der Lichtblitze (Plättchenpräparat)

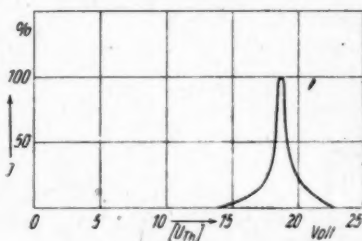


Abb. 3. Energiespektrum der  $\alpha$ -Teilchen (Plättchenpräparat)

versehen und das Ganze direkt auf das Fenster des Vervielfachers gelegt. Das Präparat wurde dicht über dem Spiegel befestigt. Da die CdS-Kristalle das Licht im wesentlichen an den Kanten aussenden<sup>2)</sup>, wurde praktisch die gesamte Intensität der Lichtblitze durch den Spiegel in die Photozelle reflektiert. Die am Ausgang des Vervielfachers ( $R = 1 \text{ Mohm}$ ) erzielten Spannungsimpulse waren schon aus diesem Grunde relativ groß. Gegenüber Messungen mit bisher verwendeten Leuchtstoffen, deren Emissionsgebiet im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums liegt, waren die Impulse aber auch noch deswegen besonders groß, weil die „roten“ Lichtblitze des CdS-Ag-Kristalls gerade einer maximalen Empfindlichkeit der Photokathode des Vervielfachers entsprachen. Die Spannungsänderungen betrugen etwa  $1/10$  Volt, während die bei Kühlung des Gerätes noch vorhandenen Wärmeschwankungen der Photokathode nur etwa von der Größenordnung  $1-2 \text{ mV}$  waren. Die Messung von  $\alpha$ -Teilchen mit nur  $1/30$  der Energie der Po- $\alpha$ -Teilchen, d. h. mit  $10^6 \text{ eV}$ , war also damit noch ohne weiteres möglich. Unsere Meßergebnisse zeigt Abbildung 2. Die Helligkeitsverteilung der Lichtblitze und damit die Energieverteilung der  $\alpha$ -Teilchen ist in der Tat recht homogen und stimmt gut mit den obigen Überlegungen überein. Noch deutlicher erkennt man dies, wenn man nicht, wie in Abbildung 2, die Zahl der Teilchen, die am Thyatron einen größeren Spannungsimpuls als  $U_{Th}$  Volt, sondern die Zahl der Teilchen in Prozent, die Impulse zwischen

<sup>2)</sup> H. Kallmann u. R. Warminsky, Ann. Physik (6) 4, 69 (1948).

$U_{Th}$  und  $U_{Th} + dU_{Th}$  Volt erzeugen, aufträgt. Diese Kurve, die aus Abb. 2 durch Differentiation entstanden ist, gibt Abb. 3 wieder. Man erkennt ein steiles Maximum der am häufigsten auftretenden Helligkeit (und damit des am häufigsten auftretenden Spannungswertes  $U_{Th}$ ) mit einer relativ geringen Streuung. Wegen der Proportionalität zwischen Helligkeit und Energie ist die Lage des Maximums der Abbildung 3 ein Maß für die Energie der  $\alpha$ -Teilchen. Wie weit die Breite der Verteilungskurve in ihrem unteren Bereich auch noch von Schwankungen im Leuchtmechanismus bei der Erzeugung der einzelnen Lichtblitze abhängt, können wir nicht genau sagen. Sicher beruht sie zum großen Teil auf der Streuung der  $\alpha$ -Teilchen-Energie.

## 2. Intensitätsmessung an vielen $\alpha$ -Teilchen

In der vorangegangenen Arbeit<sup>1)</sup> hatten wir durch Messungen, bei denen die Energie von vielen auf einen Leuchtstoff auftreffenden  $\alpha$ -Teilchen durch Zwischen-

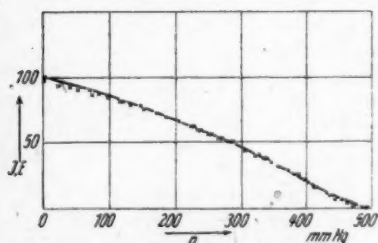


Abb. 4. Energie der  $\alpha$ -Teilchen und Intensität des Fluoreszenzlichtes als Funktion des Druckes im Meßgerät für CdS-Ag-Kristalle

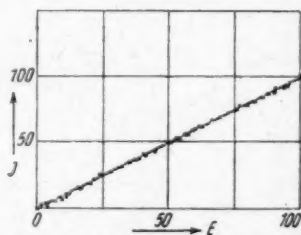


Abb. 5. Lichtintensität als Funktion der  $\alpha$ -Teilchenenergie für CdS-Ag-Kristalle

schalten von Luftschichten in den Weg der Strahlung in definierter Weise vermindert wurde, gezeigt, daß die Lichtintensität nahezu proportional der Energie der auftreffenden  $\alpha$ -Teilchen war. Diese Versuche haben wir mit wesentlich verbesserten Versuchsbedingungen noch einmal wiederholt. Um die statistischen Schwankungen der Lichtintensität möglichst klein zu halten, wurde mit einer großen Zahl von  $\alpha$ -Teilchen gearbeitet. Als Leuchtstoff wurden einige gut leuchtende Cadmiumsulfidkristalle benutzt, die zusammen eine Fläche von etwa  $3 \text{ cm}^2$  und eine mittlere Dicke von  $10\text{--}20 \text{ mg/cm}^2$  besaßen. Als Präparat diente der bei den Messungen zur Abbildung 1 benutzte poloniumaktivierte Stift, welcher etwa  $800 \alpha$ -Teilchen/sec. auf die sich in etwa  $4 \text{ cm}$  Abstand vom Präparat dicht über der Photozelle befindenden Kristalle aussandte. Verließ der Weg der  $\alpha$ -Teilchen im Vakuum, so gaben sie ihre gesamte Energie an den Leuchtstoff ab. Es ergab sich in diesem Falle ein maximaler Ausschlag von etwa  $10^{-7} \text{ Amp}$ , der mit großer Genauigkeit noch zu messen war. Durch langsame Erhöhung des Druckes im Gerät verloren die  $\alpha$ -Teilchen immer mehr an Reichweite und damit an Energie, während ihre Zahl praktisch konstant blieb. Da wir die Energieverteilung des Präparates aus der Abbildung 1 kennen, sind wir in der Lage, die Abnahme der für den Leuchtprozeß zur Verfügung stehenden Energie der  $\alpha$ -Teilchen mit wachsendem Druck zu berechnen. Wir haben dies in willkürlichen Einheiten in Abbildung 4 darge-

stellt (ausgezogene Kurve). Trägt man nun im selben Maßstab die Meßpunkte der Helligkeitsabnahme ein, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung der jeweils auftretenden Lichtintensität mit der noch vorhandenen  $\alpha$ -Energie. Wir haben dasselbe noch in etwas anderer Form gezeichnet und die Helligkeit als Funktion der  $\alpha$ -Energie wiederum in willkürlichen Einheiten aufgetragen (Abbildung 5). Man erkennt, daß der auftretende maximale Fehler etwa 3% beträgt, was durchaus noch im Bereich der Meßgenauigkeit liegt. Die Proportionalität zwischen der Energie der  $\alpha$ -Teilchen und der durch diese erzeugten Helligkeit bzw. die Unabhängigkeit der Lichtausbeute von der Energie der  $\alpha$ -Teilchen ist also eine sehr weitgehende.

Wir haben nun noch zwei weitere pulverförmige Leuchtstoffe in gleicher Weise untersucht. Für einen grün leuchtenden, mit Cu aktivierten, sehr grob kristallinen und durchsichtigen ZnS-Leuchtstoff, der in einer Schicht von 10 mg/cm<sup>2</sup> vorlag, ergab sich eine praktisch ebenso gute Linearität wie für die CdS-Kristalle: Die

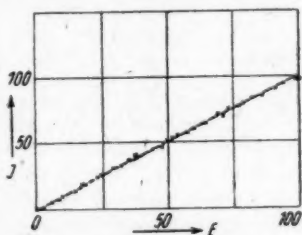


Abb. 6. Lichtintensität als Funktion der  $\alpha$ -Teilchenenergie für polykristallines ZnS-Cu

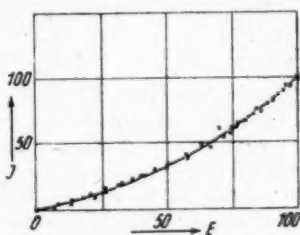


Abb. 7. Lichtintensität als Funktion der  $\alpha$ -Teilchenenergie für polykristallines ZnS-Ag

auftretenden stärkeren Schwankungen bei einzelnen Lichtblitzen gleichen sich hier bei Anregung mit vielen  $\alpha$ -Teilchen aus (Abbildung 6).

Etwas anders dagegen liegen die Verhältnisse, wenn man mit einem feinkristallinen Stoff arbeitet, der in dickerer Schicht vorliegt. Hier wird das Licht, welches von Teilchen mit geringerer Reichweite erzeugt wird, infolge Streuung stärker in die Einstrahlrichtung der  $\alpha$ -Teilchen zurückreflektiert als die von Teilchen größerer Reichweite herrührende Lichtstrahlung. Daher ergibt es sich, daß trotz nachgewiesener energieproportionaler Lichterzeugung die Abnahme der in den Vervielfacher gelangenden Lichtintensität rascher erfolgt als die Abnahme der Energie der  $\alpha$ -Strahlung. Man sieht in Abbildung 7, die unter Benutzung eines sehr stark streuenden ZnS-Ag-Leuchtstoffes der Massenbelegung 8 mg/cm<sup>2</sup> erhalten wurde, eine stärkere Abweichung von der Linearität. Allerdings verringert sich der Fehler stark bei Benutzung von dünneren Schichten dieser Substanz (etwa 5 mg/cm<sup>2</sup>); die immer noch die gesamte  $\alpha$ -Energie absorbieren. Zur genaueren Messung empfiehlt es sich jedoch auf jeden Fall, möglichst grobkristalline Substanzen oder noch besser einzelne große Kristalle als Leuchtstoffe zu verwenden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1948.)

## **Der magnetische Schwellenwert in der Theorie der Supraleitung**

Von F. Möglich und R. Rompe

### **Inhaltsübersicht**

Die von London aufgestellte Relation zwischen Stromdichte und Vektorpotential ist nur insoweit eine Lösung der Bewegungsgleichungen des Plasmas, als die kinetische Energie der Driftgeschwindigkeit der Elektronen vernachlässigbar klein ist. Aus dieser Tatsache läßt sich eine Abschätzung des magnetischen Schwellenwertes bei der Supraleitung geben.

In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> haben die Verff. gezeigt, daß die Phänomene der Supraleitung für verschwindende Temperaturen sich verstehen lassen, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen und Ionen berücksichtigt und die Bewegungsgleichungen dieses Elektronenplasmas integriert. Dabei wurde angenommen, daß die Elektronendichte im gesamten Kristall praktisch konstant ist. Natürlich ist diese Annahme nicht unbedenklich und es war daher das Bestreben der Verfasser, sich von ihr zu befreien. Auch ergaben sich gewisse andere Schwierigkeiten für die Deutung der Supraleitung, die vor allem darin bestehen, daß die Gesamtenergie des supraleitenden Zustandes sehr groß ist und mindestens um den Coulomb'schen Wechselwirkungsanteil zweier Elektronen im Gitter höher liegt als der Zustand der normalen Leitung. Es ist unter diesen Umständen nicht einzusehen, wo die Energie herkommen soll, die nötig wäre, um den Zustand der normalen Leitung in den Zustand der Supraleitung in der Nähe des absoluten Nullpunktes zu überführen. Diese Schwierigkeit läßt sich aber leicht beheben, wenn man von der Annahme einer konstanten Elektronendichte im Plasma abgeht. Es ergibt sich dann ein negativer Betrag an potentieller Energie, der dafür sorgt, daß die Gesamtenergie des supraleitenden Zustandes dem des normal leitenden Zustandes ungefähr gleich wird, so daß es nur ganz geringer Energiebeträge bedarf, um den supraleitenden Zustand in den normal leitenden überzuführen und umgekehrt. Auch läßt sich zeigen, daß die Elektronendichte bei den Alkalimetallen zu klein ist, um zu erreichen, daß der supraleitende Zustand energetisch tiefer liegt als im normal leitenden Zustand, während diese Möglichkeit bei allen anderen Metallen besteht. So läßt sich auch leicht verstehen, warum die Alkalimetalle keine Supraleitung zeigen.

Auf alle diese Probleme soll in der folgenden Notiz nicht eingegangen werden. Wir wollen uns vorbehalten, in einer demnächst erscheinenden Abhandlung diese Probleme im Zusammenhang zu besprechen. Im folgenden soll nur gezeigt werden, wie aus den Bewegungsgleichungen des Plasmas eine Abschätzung für den magnetischen Schwellenwert am absoluten Nullpunkt gegeben werden kann.

<sup>1)</sup> F. Möglich u. R. Rompe, Ann. Physik (6) 1, 27 (1947).

Die Elektronen beschreiben wir als ein Kontinuum durch ein Geschwindigkeitsvektorfeld  $\mathbf{v}(x y z t)$ . Die räumliche Dichte der Elektronen sei bezeichnet durch die Dichtefunktion  $n(x y z t)$ , die mit  $-e$  multipliziert, die elektrische Dichte  $\rho$  ergibt.  $n(x y z t)$  setzt sich zusammen aus einem zeitlich konstanten Anteil  $n_0(x y z)$  und einem gegen  $n_0$  kleinen, zeitlich variablen Anteil. Der elektrische Strom  $\mathbf{j}$  geht aus  $\mathbf{v}$  und  $n_0$  durch

$$\mathbf{j} = -n_0 e \mathbf{v} \quad (1)$$

hervor.

Die Bewegungsgleichungen jedes einzelnen Elektrons des Elektronenkontinuums lauten:

$$m \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}, \text{grad}) \mathbf{v} \right] = -e \left[ \mathcal{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathfrak{H} \right] - \text{grad} \frac{\partial E_0}{\partial n}. \quad (2)$$

Hier ist die magnetische Feldstärke aus einem Vektorpotential abzuleiten, das quellenmäßig auf  $\mathbf{v}$  zurückgeht.  $\mathbf{v} \times \mathfrak{H}$  ist also als klein vom zweiten Grade in  $\mathbf{v}$  anzusehen. Bei konsequenter Vernachlässigung aller Glieder zweiten Grades in  $\mathbf{v}$  entspricht Gl. (2) derjenigen Näherung, die wir in unserer schon genannten Arbeit zugrunde gelegt haben.  $E_0$  ist die Nullpunktenergie unseres Elektronengases als Funktion der Elektronendichte  $n$ . Setzen wir hierfür den Sommerfeldschen Wert

$$E_0 = \frac{4\pi}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3},$$

so ist, wie man leicht verifiziert, für räumlich konstantes  $n$ :

$$\frac{1}{n} \text{grad } p = \text{grad} \frac{\partial E_0}{\partial n}.$$

Unser Ansatz soll sich aber in keiner Weise auf den Sommerfeldschen Wert beschränken, der ja eigentlich noch durch den Wert der Austauschenergie ergänzt werden müßte<sup>2)</sup>. Wir wollen  $E_0$  nicht weiter spezialisieren und nehmen nur an, daß  $E_0$  Funktion lediglich von  $n$  ist.

Gl. (2) formen wir nach der Rechenregel

$$(\mathbf{v} \text{ grad}) \mathbf{v} = \frac{1}{2} \text{grad } v^2 - \mathbf{v} \cdot \text{rot } \mathbf{v}$$

folgendermaßen um:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{e}{m} \mathcal{E} + \mathbf{v} \times \text{rot} \left[ \mathbf{v} - \frac{e}{mc} \mathfrak{A} \right] - \frac{1}{m} \text{grad} \left( \frac{\partial E_0}{\partial n} + \frac{m}{2} v^2 \right). \quad (3)$$

Jetzt wollen wir nur solche Ströme in Betracht ziehen, für die

$$\text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (4)$$

gilt. Aus dieser Bedingungsgleichung folgt  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  und  $n = n_0$ .

Wir zeigen nun, daß für die der Bedingung (4) genügenden Ströme die London'sche Relation

$$-n_0 e \mathbf{v} = \mathbf{j} = -\frac{n_0 e^2}{mc} \mathfrak{A} \quad (5)$$

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnote 9a unserer Arbeit.

mit hinreichender Näherung als Integral der Bewegungsgleichung (2) angesehen werden kann. Die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen wird dabei vorausgesetzt.

Aus (4) und (5) folgt zunächst

$$n_0 \operatorname{div} \mathfrak{A} = -\mathfrak{A} \cdot \operatorname{grad} n_0$$

beziehungsweise

$$\frac{n_0}{c} \cdot \dot{\varphi} = -\mathfrak{A} \operatorname{grad} n_0.$$

Da das Potential  $\varphi$  quellenmäßig mit  $n_0$  verbunden ist, ist  $\varphi$  zeitlich konstant. So folgt

$$\mathfrak{A} \operatorname{grad} n_0 = 0$$

eine Gleichung, aus der auf

$$\mathbf{j} \operatorname{grad} n_0 = 0 \text{ und } \operatorname{div} \mathbf{v} = 0$$

geschlossen werden kann.

Unter Beachtung von Gl. (5) und ihren Folgerungen ergibt sich aus (3)

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{e}{m c} \mathfrak{A} + \frac{1}{m} \operatorname{grad} \left[ e \varphi - \frac{\partial E_0}{\partial n_0} - \frac{m}{2} \mathbf{v}^2 \right].$$

oder

$$\operatorname{grad} \left[ e \varphi - \frac{\partial E_0}{\partial n_0} - \frac{m}{2} \mathbf{v}^2 \right] = 0.$$

Diese Gleichung widerspricht wegen des Auftretens von  $\frac{m}{2} \mathbf{v}^2$  unserer Annahme, daß  $\varphi$  lediglich von  $n_0$  bestimmt ist. Erst, wenn

$$\frac{m}{2} \mathbf{v}^2 \ll \frac{\partial E_0}{\partial n_0} \quad (6)$$

ist, ist unsere über  $\varphi$  gemachte Annahme richtig. Dann erhält man eine Bestimmungsgleichung für die zunächst noch unbekannte Funktion  $n_0$ :

$$e \varphi = \frac{\partial E_0}{\partial n_0}. \quad (7)$$

Diese Gleichung ergibt die Thomas-Fermische Dichteverteilung, wenn man sich in ihr für  $E_0$  auf den Sommerfeldschen Wert spezialisiert.

Wir sehen also, daß die Gleichung (5) die gesuchte Lösung der Bewegungsgleichung unseres Plasmas ist, sofern (4) erfüllt ist, und wenn wir die noch unbekannte Funktion  $n_0$  nach (7) bestimmen.

Bevor wir weitergehen, müssen noch zwei Bemerkungen gemacht werden. Die erste betrifft die Bezeichnung der Gl. (5) als Londonsche Relation. In der bekannten Londonschen Gleichung steht ein räumlich und zeitlich konstantes  $n_0$ , während bei uns  $n_0$  nur zeitlich konstant ist, räumlich aber eine im Gitter des Metallkristalles dreifach periodische Funktion ist.  $n_0$  reproduziert seine Werte bei Verschiebung der Argumente  $x y z$  um Beträge von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm.



Daher kann Gl. (5) keine makroskopisch unmittelbar beobachtbare Beziehung darstellen. Um eine solche zu erhalten, bedarf es, wie in der Lorentzischen Elektronentheorie, des Überganges zu gemittelten Größen. Wenn wir mit  $\mathfrak{J}$  den makroskopischen Mittelwert der elektrischen Stromdichte einführen, so würde eigentlich erst die durch Mittelung aus Gl. (5) folgende Gleichung

$$\mathfrak{J} = -\frac{e^2}{mc} \cdot \bar{n}_0 \cdot \mathfrak{A}$$

als Londonsche Relation bezeichnet werden können.

Ferner muß noch gezeigt werden, daß die Bedingung (4) zeitlich invariant ist, sofern die Gleichungen (3) und (7) sowie die Ungleichung (6) gelten. Gleichung (3) geht nämlich unter Beachtung von (7), sowie durch Einführung der gemäß (6) möglichen Vernachlässigung in <sup>3)</sup>

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \mathbf{v} - \frac{e}{mc} \mathfrak{A} \right] = -\mathbf{v} \times \text{rot} \left[ \mathbf{v} - \frac{e}{mc} \mathfrak{A} \right] \quad (8)$$

über. Der Fall  $\text{div } \mathbf{j} = 0$  ist dann durch die simultan zu erfüllenden Gleichungen

$$\dot{\mathbf{u}} = 0 \quad \text{rot } \mathbf{u} = 0$$

mit

$$\mathbf{u} = \mathbf{v} - \frac{e}{mc} \mathfrak{A}$$

charakterisiert. Ist nun für  $t = t_0$   $\text{rot } \mathbf{u} = 0$ , so ist auch nach (8)  $\dot{\mathbf{u}} = 0$ , damit auch  $\text{rot } \dot{\mathbf{u}} = 0$ . Somit gilt  $\text{rot } \mathbf{u} = 0$  auch zum Zeitpunkt  $t_0 + dt$  usw.  $\text{div } \mathbf{j} = 0$  ist damit mit der Bewegungsgleichung (3) verträglich.

Nun gehen wir dazu über, einige Folgerungen aus der Ungleichung (6) zu ziehen.

Wenn man für  $E_0$  den Sommerfeldschen Wert einsetzt, so findet man, wenn man in (6) an Stelle des Ungleichheitszeichens das Gleichheitszeichen setzt, für  $|\mathbf{v}|$  den Wert  $10^8$  cm/sec. Daraus können wir zunächst schließen, daß es gestattet ist, wie wir es auch taten, relativistische Korrekturen zu vernachlässigen. Da  $\frac{m}{2} v^2$  sehr klein gegen  $\frac{\partial E_0}{\partial n_0}$  sein soll, werden wir  $|\mathbf{v}|$  auf Werte beschränken müssen, die kleiner sind als  $10^7$  cm/sec. Dann ist offenbar garantiert, daß  $\frac{m}{2} v^2$  weniger als 1% von  $\frac{\partial E_0}{\partial n_0}$  ausmacht.

Wir denken uns nun eine supraleitende Halbebene, an deren Oberfläche gerade die kritische Elektronengeschwindigkeit von  $10^7$  cm/sec erreicht sein soll. Nach innen fällt diese Geschwindigkeit ab nach dem Gesetz

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{x}{\mu}}$$

<sup>3)</sup> W. Bopp, Z. Physik 107, 623 (1937).

wo  $\mu$  die Eindringtiefe bedeutet. Von dieser Stromanordnung rührt gemäß  $\frac{4\pi}{c}j = \text{rot } \mathfrak{H}$  ein magnetisches Feld  $H_{\max}$  her, dessen Größe an der Oberfläche leicht berechnet werden kann. Man findet für  $H_{\max}$  einen Wert von  $10^4$  bis  $10^5$  Gauß.

Umgekehrt kann man dieses Magnetfeld als den Erzeuger des Suprastromes ansehen, wobei der Strom und damit die Driftgeschwindigkeit  $v$  der Elektronen um so größer wird, je größer das äußere magnetische Feld ist. Machen wir dieses Feld größer als  $H_{\max}$  entspricht, so wird das zugehörige  $\frac{m}{2} v^2$  nicht mehr gegen  $\frac{\partial E_0}{\partial n_0}$  zu vernachlässigen sein. Es gilt dann nicht mehr die Gleichung (5) und das Phänomen der Supraleitung muß verschwinden. Die Größe  $H_{\max}$  verhält sich wie der magnetische Schwellenwert des Experimentes und es liegt daher nahe, ihn mit diesem zu identifizieren.

Zuverlässige Messungen des magnetischen Schwellenwertes für den absoluten Nullpunkt liegen nicht vor, soweit uns bekannt ist. M. v. Laue<sup>4)</sup> gibt an, daß er für Metalle unterhalb und ungefähr bei  $10^5$  Gauß liegt, fügt aber hinzu: „... für Metallegierungen und Verbindungen zum Teil viel höher“. Danach dürfte der von uns geschätzte Wert keinesfalls außerhalb der Diskussionsmöglichkeit liegen.

Die große Variationsbreite des Schwellenwertes mag darauf zurückgeführt werden, daß  $\frac{\partial E_0}{\partial n_0}$  für die verschiedenen Metalle stark streut. Der von uns benutzte Sommerfeldsche Wert wird sicher nur eine sehr rohe Annäherung ergeben. Es ist ja zu beachten, daß  $\frac{\partial E_0}{\partial n_0}$  eine unter Umständen beträchtlich variierende Funktion der Raumkoordinaten ist. Die Ungleichung (14) muß aber für den kleinsten Wert gelten, den  $\frac{\partial E_0}{\partial n_0}$  annimmt. Bei unserer Abschätzung haben wir aber mit einem mittleren konstanten Wert von  $\frac{\partial E_0}{\partial n_0}$  gerechnet. Die Berücksichtigung dieser Tatsache könnte den geschätzten Wert des magnetischen Schwellenwertes noch um eine Zehnerpotenz herabdrücken. Vielleicht lassen die Kompressibilitätskoeffizienten ein Verständnis des unterschiedlichen Verhaltens der Metalle und Legierungen zu. Auch muß man bedenken, daß die hier vorgetragene Theorie eine grobe Näherung ist, die gerade die individuellen Eigenschaften der metallischen Leiter außer Acht läßt und daher auch über derartige Feinheiten keine Auskunft geben kann.

Bei der ungenauen Kenntnis des magnetischen Schwellenwertes am absoluten Nullpunkt kann man natürlich von einer unmittelbaren Bestätigung unserer Vorstellung noch nicht sprechen. Man muß immerhin damit rechnen, daß der magnetische Schwellenwert doch noch mit anderen Vorgängen zusammenhängt, die möglicherweise schon bei Driftgeschwindigkeiten eintreten, die wesentlich kleiner sind als die von uns ermittelte Maximalgeschwindigkeit von  $10^7$  cm/sec.

<sup>4)</sup> M. v. Laue, Theorie der Supraleitung, p. 7, Springer Verlag, 1947.

Berlin-Buch, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften und Berlin, Institut für theoretische Physik und II. Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1948.)

Bän

Es  
elektr  
befind

V  
Mang  
freie  
schen  
Halbl  
Zweif  
Welle  
Leitfä  
ihrer  
anwa  
konst  
heit d  
Anwe

Di  
hat, t  
in Ei  
Leitfä  
gitter  
Empf  
gitter  
Zinks  
unter  
auf d  
ein d  
Kant  
Ei  
sein s  
große  
Leitup  
hatter

\*)  
1)  
2)

## **Bändermodell und die Trägheit der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei Isolatoren und Halbleitern**

Von J. Fassbender, F. Möglich und R. Rompe

### **Inhaltsübersicht**

Es wird gezeigt, daß sich die experimentell bekannten Tatsachen der photoelektrischen Leitung in guter Übereinstimmung mit der Theorie des Bändermodells befinden.

Von den Sachkennern der Theorie des festen Körpers wurde von jeher als Mangel empfunden, daß die theoretisch generell in einem leeren Band zu erwartende freie Beweglichkeit der Elektronen, die bei Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes zu einer Leitfähigkeit führen sollte, experimentell an Isolatoren und Halbleitern nur in Ausnahmefällen beobachtet wurde. Denn es mußte außer Zweifel stehen, daß man bei jedem Isolator durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge Elektronen in ein leeres Leitfähigkeitsband befördern kann. Die Leitfähigkeit müßte für die Dauer der Bestrahlung vorhanden sein und hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit metallischen Charakter besitzen, d. h. infolge der anwachsenden Wechselwirkung mit dem Gitter mit zunehmender Temperatur bei konstanter Absorption abnehmen. Es wurde mehrfach geäußert, daß die Seltenheit der praktisch beobachteten lichtelektrischen Leitung als Argument gegen die Anwendbarkeit des Bändermodells auf solche Substanzen zu werten wäre.

Die Substanzen, an denen man lichtelektrische Leitung seit langem beobachtet hat, traten in zwei typischen Grenzfällen auf, die nicht recht mit dem Bändermodell in Einklang zu bringen waren. Bei Substanzen vom Typus Bleisulfid tritt die Leitfähigkeit auch bei Wellenlängen auf, die bestimmt länger sind als die der Grundgitterabsorption entsprechenden. So wird in der Literatur über eine photoelektrische Empfindlichkeit des PbS bis zu  $3,5\mu$  berichtet\*), während die Kante der Grundgitterabsorption bei etwa  $1\mu$  liegen wird. Eine andere Gruppe von Stoffen, etwa Zinksulfid in feinkristallinem Zustand, das vor allem von Gudden und Pohl<sup>1)</sup> untersucht wurde, besitzt ebenfalls eine maximale lichtelektrische Empfindlichkeit auf der langwelligen Seite der genau bekannten Grundgitterabsorption. Es tritt ein deutliches Maximum der photoelektrischen Empfindlichkeit dicht vor der Kante der Grundgitterabsorption auf.

Ein weiteres Problem, das nicht im Einklang mit der Bändervorstellung zu sein scheint, war der große „Verstärkungsfaktor“, d. h. die unverhältnismäßig große Zahl von Elektronen, die pro absorbiertes Lichtquant der lichtelektrischen Leitung bei Stoffen des Typus Zinksulfid zur Verfügung stehen. Gudden und Pohl<sup>2)</sup> hatten dafür die Bezeichnung „Sekundäreffekt“ eingeführt und vieles zur rein

\*) P. Görlich, Z. Naturf. 2a, 47 (1947).

1) B. Gudden, Struktur der Materie, VII, Springer, 1928, S. 163.

2) B. Gudden, l. c. S. 156.

phänomenologischen Deutung dieses Effektes beigezeichnet, ohne jedoch die Frage der Deutung im Rahmen des Bändermodells zu diskutieren.

Als letzten Punkt müssen wir die bemerkenswerten und auf den ersten Blick nicht sehr übersichtlichen Trägheitserscheinungen des lichtelektrischen Effektes anführen<sup>3)</sup>, die eine Abhängigkeit von der Temperatur besitzen, wie sie aus dem Bändermodell zunächst einmal nicht erwartet werden sollte: mit zunehmender Temperatur nimmt die Trägheit des Effektes im allgemeinen zu.

Die Untersuchungen über die Eigenschaft von Cadmiumsulfid-Einkristallen, wie sie von Frerichs<sup>4)</sup> begonnen, von Fassbender<sup>5)</sup> und Kallmann und Mitarbeitern<sup>6)</sup> fortgesetzt worden sind, haben jedoch inzwischen eindeutig den Nachweis erbracht, daß bei Ausschaltung aller Kontakteffekte, wie sie bei Verwendung pulverförmigen Materials auftreten, im Gebiet der Grundgitterabsorption eine starke elektrische Leitfähigkeit auftritt mit Beweglichkeiten der Elektronen, die vergleichbar sind mit den in Metallen vorhandenen. Dieser Fakt dürfte als ganz wesentlicher Beitrag zur Erhärtung der Bedeutung des Bändermodells für derartige Stoffe gewertet werden.

In Verfolg dieser Untersuchung hat dann Fassbender<sup>7)</sup> gezeigt, daß das von Gudden und Pohl beobachtete scharfe Maximum der lichtelektrischen Leitung an der Kante der Grundgitterabsorption als ein Schichteffekt aufzufassen ist: wird die Konzentration der Elektronen im Leitfähigkeitsband durch ein quadratisches Rekombinationsgesetz begrenzt, so ist ein Maximum der Elektronenkonzentration im Volumen-Element und damit der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Absorptions-Koeffizienten zu erwarten. Bei sehr kleinen Absorptions-Koeffizienten ist die Konzentration der Elektronen klein, bei sehr großer Konzentration der Elektronen die Rekombinationswahrscheinlichkeit sehr groß. Dazwischen bildet sich ein Maximum der Leitfähigkeit aus. Es ist also auch dieser Effekt zurückgeführt auf Elemente des Bändermodells, ohne daß es notwendig wäre, neue Annahmen zu machen.

Die Theorie des Verstärkungsfaktors, der von Frerichs bei der Anregung der Leitfähigkeit durch Röntgenstrahlen und von Fassbender und Kallmann und Mitarbeitern auch bei langwelligem Licht festgestellt wurde und der bis zu  $10^4$  und  $10^5$  Elektronen pro primär ausgelöstes Elektron betragen kann, ist von Pohl und seinen Mitarbeitern<sup>8)</sup> bereits gegeben worden, indem sie ihn auf eine unterschiedliche Beweglichkeit der positiven und negativen Ladungsträger im Kristall zurückführten; die langsamer laufenden, positiven Ladungsträger kompensieren dauernd eine große negative Raumladung der den Kristall durchlaufenden negativen Elektronen. Im Rahmen des Bändermodells ist, wie Fassbender geklärt hat, anzunehmen, daß beim Auftreten der lichtelektrischen Leitung die Kontaktspannung an der Kathodenelektrode sich so einstellt, daß ein Übertritt von Elektronen aus dem Metall in das Leitfähigkeitsband des Isolators möglich ist. Es fließen dann soviel Elektronen durch den Isolator hindurch, wie gerade durch die

<sup>3)</sup> W. de Groot, *Physica* VI 275 (1939).

<sup>4)</sup> R. Frerichs, *Naturwiss.* 33 281 (1946); *Physic. Rev.* 72, 594 (1947); R. Frerichs u. R. Warminsky, *Naturwiss.* 33, 251 (1946).

<sup>5)</sup> J. Fassbender, *Naturwiss.* 34, 212 (1947).

<sup>6)</sup> I. Broser u. H. Kallmann, *Z. Naturf.* 2a, 439 (1947); *Z. Naturf.* 2a, 642 (1947); I. Broser, H. Kallmann u. U. M. Martius, *Z. Naturf.* 3a, 6 (1948) und *Ann. Physik* im Erscheinen.

<sup>7)</sup> J. Fassbender, erscheint demnächst.

<sup>8)</sup> R. Pohl u. F. Stöckmann, *Ann. Physik* (6), 1, 275 (1947).

Konzentration der positiven Löcher raumladungsmäßig kompensiert wird. Die Beweglichkeit der Löcher ist in einem Idealgitter praktisch gleich der der Elektronen. Infolge der großen Zahl von diskreten Termen innerhalb der verbotenen Zone ist jedoch eine große Anlagerungswahrscheinlichkeit von Löchern vorhanden, die zu einer Herabsetzung ihrer Diffusionsgeschwindigkeit führt. Somit ist auch der Verstärkungseffekt als durchaus im Rahmen des Bändermodells beschreibbar klargestellt.

Zu der Frage der Trägheitserscheinung wollen wir hier noch einen kleinen Beitrag liefern, welcher auch für diese Erscheinung weitgehend die Verträglichkeit mit der Bändervorstellung darlegt.

Es soll im folgenden der Mechanismus eines Störstellenhalbleiters zugrunde gelegt werden, wie er von Wilson und Fowler<sup>9)</sup> in die theoretischen Betrachtungen eingeführt und von Gisolf<sup>10)</sup> durch die Berücksichtigung der „Haftstellen“ ergänzt wurde. Das Elektronenenergiespektrum eines solchen Halbleiters besteht im wesentlichen aus Kontinuen von energetischen Zuständen, für die die Wellenfunktionen durch das Gitterfeld modifizierte ebene Wellen darstellen, mit einem wohl definierten tiefsten Energiezustand. Diese „Bänder“<sup>11)</sup>, von denen das energetisch tiefste als mit Elektronen voll besetzt anzunehmen ist, sind unterbrochen von verbotenen Zonen, in denen sich Energieterme befinden, die sich von den eben betrachteten dadurch unterscheiden, daß die zu diesen Energieniveaus gehörenden Eigenfunktionen nicht den Charakter modifizierter ebener Wellen haben, sondern den Eigenfunktionen ähneln, die wir aus der Theorie der isolierten Atome kennen. Zwischen den Niveaus der ersten Art und den letztgenannten sollen spontane Elektronenübergänge möglich sein. Die Übergänge zwischen diesen Niveaus machen sich in besonderen Absorptionsspektren bemerkbar, die z. B. bei PbS im Gebiet zwischen 1,8 und  $3\mu$  liegen. Hingegen geben diese Übergänge nicht Anlaß zum eigentlichen Absorptionsspektrum des Kristallgitters, das im allgemeinen wesentlich kurzwelliger liegt. Es rührt her von Übergängen zwischen dem tiefsten vollbesetzten Band und dem nächsthöheren. Die diskreten Terme sollen beim absoluten Nullpunkt und im Falle fehlender Lichteinstrahlung mit Elektronen voll besetzt sein (im Sinne des Pauliprinzip).

Bei höheren Temperaturen und im Falle der Lichteinstrahlung werden Elektronen von diskreten Niveaus in die höheren leeren Bänder (Leitfähigkeitsband) gebracht und rufen in der bekannten Weise Leitfähigkeit hervor. Daher haben alle Halbleiter, die nach diesem Mechanismus arbeiten, die Eigenschaft, bei tiefen Temperaturen eine geringe Dunkelleitfähigkeit zu zeigen, so daß die photoelektrischen Erscheinungen bei Kühlung deutlicher hervortreten. Dieses Deutlicherwerden hat allerdings noch einen anderen Grund, der erst durch die folgende Rechnung aufgedeckt wird. Unter dem Einfluß der Wärme und dem des eingestrahnten Lichtes wird sich immer eine gewisse Anzahl  $n$  von Elektronen pro  $\text{cm}^3$  im Leitfähigkeitsband befinden. Wie groß diese Zahl ist, hängt von der Intensität der Strahlung und von der mittleren Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Termensystemen ab. Schließlich hängt diese Zahl auch noch von der Häufigkeit der Rekombinationen ab, d. h. von der Größe, die angibt, welcher Prozentsatz der im

<sup>9)</sup> A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London, A **133**, 458 (1931); A **134**, 277 (1932); R. H. Fowler, ebenda A **136**, 487 (1932); A **140**, 505 (1933).

<sup>10)</sup> J. H. Gisolf, Ann. Physik (6) **1**, 3 (1947).

<sup>11)</sup> Unter dem Wort Band verstehen wir ein Termensystem mit Wellenfunktionen, die in erster Näherung ebene Wellen sind.



Leitfähigkeitsband befindlichen Elektronen pro Sekunde in die unteren Terme zurückkehrt. Im thermischen Gleichgewicht fällt der letztgenannte Einfluß allerdings heraus.

Es gibt zwei Prozesse, die für die Herausbeförderung der Elektronen in das Band Sorge tragen. Wir nennen  $Z$  die Zahl der pro Flächen- und Zeiteinheit auf den Körper auftreffenden Lichtquanten,  $N$  die Zahl der diskreten Terme. Dann gibt es erstens den Absorptionsprozeß: Von diesen auftreffenden Lichtquanten werden nicht alle in der hinter der Flächeneinheit liegenden Volumeneinheit absorbiert. Wieviele davon wirklich absorbiert werden, hängt von dem Wirkungsquerschnitt der für die betreffende Frequenz vorhandenen Ersatzoszillatoren ab. Diese Größe, die man als eine Materialkonstante anzusehen hat, wollen wir mit  $\kappa$  bezeichnen. Außerdem hängt aber die Absorption noch von der Zahl der Oszillatoren ab, die zu einem Absorptionsakt befähigt sind. Wenn alle Elektronen dieser Ersatzoszillatoren sich im Grundzustand befänden, so wäre diese Zahl einfach  $N$ . Da aber durch thermische Effekte und auch vorübergehende Absorption eine gewisse Anzahl von Elektronen sich bereits im oberen Bande befindet, so ist die gesuchte Zahl, wenn wir  $n$  die Zahl der Elektronen im oberen Band nennen, der Zahl  $N - n$  gleichzusetzen. Die Zahl der bei dem Auftreffen von  $Z$  Lichtquanten absorbierten Quanten ist daher durch  $Z \cdot \kappa \cdot (N - n)$  gegeben. Zweitens werden durch thermische Einflüsse eine gewisse Anzahl von Elektronen nach oben gebracht. Ihre Anzahl ist proportional zur Zahl der in den diskreten Termen noch vorhandenen Elektronen, also proportional zu  $N - n$ , ferner proportional zur Zahl der freien Terme im Band, also zu  $K - n$ , wenn  $K$  die Zahl der Terme im Band überhaupt ist. Da  $K$  in allen Fällen sehr groß gegen  $n$  ist, darf man  $K - n = K$  setzen. Die Zahl thermisch nach oben gebrachter Elektronen ist also  $\alpha \cdot (N - n)$  gleichzusetzen, wo  $\alpha$  eine Konstante ist, die von Temperatur und Material abhängt. Demgegenüber gibt es nur einen einzigen Prozeß, der für die Rückführung der Elektronen aus dem oberen Band in die diskreten Terme sorgt. Die Zahl der Elektronen für die Rekombination ist gleich der Zahl  $n$  der Elektronen oben und der Zahl der freien diskreten Plätze. Da beide Größen gleich  $n$  sind, so ist die Zahl der Rekombinationen gleich  $\beta n^2$  zu setzen, wo  $\beta$  wie auch  $\alpha$  eine material- und temperaturabhängige Größe ist.

Wenn wir nun nach der zeitlichen Änderung der Größe  $n$  fragen, so ist diese gegeben durch die Differenz zwischen den beiden ersten Prozessen einerseits und der Rekombination andererseits, also

$$\frac{dn}{dt} = Z\kappa(N - n) + \alpha(N - n) - \beta n^2 \quad (1)$$

oder auch

$$\frac{dn}{dt} = (Z\kappa + \alpha)N + \frac{(Z\kappa + \alpha)^2}{4\beta} - \beta \left( n + \frac{Z\kappa + \alpha}{2\beta} \right)^2.$$

Indem wir

$$\bar{n} = n + \frac{Z\kappa + \alpha}{2\beta} \quad J = (Z\kappa + \alpha)N + \frac{(Z\kappa + \alpha)^2}{4\beta} \quad (2)$$

setzen, ergibt sich

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = J - \beta \bar{n}^2 \quad (3)$$



und daraus

$$\frac{1}{2\sqrt{J\beta}} \ln \frac{\sqrt{\frac{J}{\beta}} + \tilde{n}}{\sqrt{\frac{J}{\beta}} - \tilde{n}} = t + A$$

oder

$$\frac{\sqrt{\frac{J}{\beta}} + \tilde{n}}{\sqrt{\frac{J}{\beta}} - \tilde{n}} = e^{2\sqrt{J\beta} \cdot \beta (t+A)}$$

und daraus schließlich unter Beachtung von Gleichung (2):

$$n = -\frac{\alpha + Z\kappa}{2\beta} + \sqrt{\frac{Z\kappa + \alpha}{\beta} N + \frac{(Z\kappa + \alpha)^2}{4\beta^2}} \cdot \operatorname{Eg} \left\{ \beta (t + A) \sqrt{\frac{Z\kappa + \alpha}{\beta} N + \frac{(Z\kappa + \alpha)^2}{4\beta^2}} \right\} \quad (4)$$

Weiter läßt sich zeigen, daß, obgleich  $\alpha$  und  $\beta$  nicht nur von der Temperatur, sondern im allgemeinen in komplizierter Weise vom Material abhängen, der Quotient der beiden in einfacher Weise durch Temperatur und Energiedifferenz  $\Delta E$  der beiden Termgruppen dargestellt werden kann. Um dies nachzuweisen, spezialisieren wir die Gleichung (1) auf den Fall thermischen Gleichgewichtes, wo  $\frac{dn}{dt} = 0$  und  $Z = 0$  ist. Dann folgt aus (1)

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{n_0^2}{N - n_0}$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist aber gemäß der Saha-Formel<sup>12)</sup> gleich

$$\frac{n_0^2}{N - n_0} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} e^{-\Delta E/kT}, \quad (5)$$

so daß wir für den Quotienten aus  $\alpha$  und  $\beta$  den gleichen Wert erhalten.

Es ist für das Folgende zweckmäßig, an Stelle der beiden Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  oder  $T$  und  $\alpha$  bzw.  $T$  und  $\beta$ , die Größe  $n_0$  und  $\beta$  einzuführen. Zu diesem Zweck merken wir an, daß sich unmittelbar die folgende Gleichung ergibt,

$$\left( n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} \right) = \left( \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + N \right)^2 - N^2,$$

so daß wir Gleichung (4) auch so schreiben können:

$$n + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Z\kappa}{2\beta} = \sqrt{\left( n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Z\kappa}{2\beta} \right)^2 + \frac{Z\kappa}{\beta} (N - n_0)} \times \operatorname{Eg} \left\{ \beta (t + A) \sqrt{\left( n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Z\kappa}{2\beta} \right)^2 + \frac{Z\kappa}{\beta} (N - n_0)} \right\}. \quad (6)$$

Bei normalen Beleuchtungsstärken ist die Zahl der auf den Quadratzentimeter in der Sekunde auffallenden Zahl der Lichtquanten bei nicht zu kleinen Frequenzen von der Größenordnung  $10^{19}$ , die Zahl der im Kubikzentimeter absorbierten Quanten also wesentlich kleiner. Ferner ist die Zahl der thermisch sich im oberen Bande aufhaltenden Elektronen bei nicht zu hohen und nicht zu tiefen Temperaturen in Halbleitern vom PbS-Typ im allgemeinen  $1/1000$  bis  $1/100$  der Zahl der überhaupt in den diskreten Termen vorhandenen Elektronen. Da die Zahl dieser (Zahl der Störstellen) etwa von der Größenordnung  $10^{18}$  ist, so kann man den zweiten Summanden der Wurzel als klein gegen den ersten ansehen. Unter

<sup>12)</sup> Vgl. hierzu z. B. F. Möglich, Z. Physik **109**, 503 (1938).

solcher Voraussetzung geht die Gleichung (6) über in

$$\frac{n + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Zx}{2\beta}}{n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Zx}{2\beta}} = \left[ 1 + \frac{Zx}{\beta} \cdot \frac{N - n_0}{\left( n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Zx}{2\beta} \right)^2} \right] \times \mathfrak{I}g \left\{ \beta(t + A) \left[ n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{(N - n_0)} + \frac{Zx}{2\beta} + \frac{\frac{Zx}{\beta}(N - n_0)}{n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Zx}{2\beta}} \right] \right\}. \quad (7)$$

Wenn wir jetzt annehmen, daß die Belichtung im Zeitpunkt  $t = 0$  eingesetzt hat, daß aber bis zum Zeitpunkt  $t = 0$  thermisches Gleichgewicht vorhanden war, so bedeutet dies, daß Gleichung (7) für  $t = 0$  den Wert 1 ergeben muß. Hieraus folgt dann für die Integrationskonstante  $A$ :

$$A = \frac{1}{\beta} \left\{ n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Zx}{2\beta} + \frac{Zx}{\beta} \frac{N - n_0}{n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Zx}{2\beta}} \right\}^{-1} \times \text{Area } \mathfrak{I}g \left\{ 1 + \frac{Zx}{\beta} \frac{N - n_0}{\left( n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{N - n_0} + \frac{Zx}{2\beta} \right)^2} \right\}^{-1}.$$

Wenn man in Gleichung (7) noch  $t$  groß macht, wird der  $\mathfrak{I}g$  in (7) praktisch 1 und wir erhalten:

$$n - n_0 = \frac{Zx}{\beta} \cdot \frac{N - n_0}{n_0 + \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{(N - n_0)} + \frac{Zx}{2\beta}}. \quad (8)$$

Eine Faustregel folgt in einfachster Weise aus den Gleichungen (4) und (2). Denn da der  $\mathfrak{I}g$  für große Werte des Argumentes den Wert 1 annimmt, so ist die Sättigungskonzentration des lichtelektrischen Stromes im wesentlichen durch  $\sqrt{\frac{J}{\beta}}$  gegeben, ist also groß, wenn  $\beta$  klein ist,  $\sqrt{J\beta}$  andererseits ist im wesentlichen die Zeit, die vom Einschalten des Lichtes vergehen muß, bis die Elektronenkonzentration einigermaßen den Sättigungswert erreicht hat. Diese Zeit ist offenbar groß, wenn  $\beta$  klein ist und umgekehrt. Daher entspricht einem großen Sättigungswert immer große Trägheit und einem kleinen Sättigungswert entsprechend geringere Trägheit.

Aus der Gleichung (8) kann man noch folgendes Ergebnis ableiten: Wenn die Elektronenkonzentration nicht größer als etwa  $1/10$  der Störstellenkonzentration ist, kann man  $\frac{n_0^2}{2(N - n_0)}$  und  $\frac{Zx}{2\beta}$  gegen  $n_0$  vernachlässigen:

$$n - n_0 = \frac{Zx}{\beta} \frac{N - n_0}{n_0}.$$

Es ergibt sich also, daß der lichtelektrische Strom im wesentlichen umgekehrt proportional zur Dunkelkonzentration ist, also um so größer, je kleiner die Dunkelkonzentration. Die experimentelle Tatsache, daß bei Kühlung der Wirkungsgrad der lichtelektrischen Leitfähigkeit größer wird, beruht also nicht nur auf einer Herabsetzung des Störpegels, sondern in einer wirklichen Erhöhung des Photostroms.

Berlin-Buch, Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaft und Berlin, Institut für theoretische Physik der Universität und II. Physikalisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1948.)

## **Zur Kinetik des Leuchtens von Sulfidphosphoren mit mehreren Aktivatoren<sup>1)</sup>**

Von Michael Schön

(Mit 1 Abbildung)

### **Inhaltsübersicht**

In Kristallphosphoren mit mehreren Aktivatoren sind die Intensitäten der diesen entsprechenden Emissionsbanden nicht der Aktivatorkonzentration proportional, sondern hängen von der Stärke und Wellenlänge der anregenden Strahlung und der Temperatur ab und sind außerdem beim Spontanleuchten und bei der Phosphoreszenz verschieden. Das wird in folgender Weise gedeutet: Das Leuchten beruht auf der Rekombination von Elektronen im Leitfähigkeitsband mit den bei der Anregung ionisierten Aktivatoren. Daher hängt die Geschwindigkeit der Leuchtreaktion von der Anregungsdichte ab. Die Anregung führt bei den Aktivatoren nicht zur thermischen Gleichgewichtsbesetzung der Aktivatoren. Die tief liegenden, die für die kurzwellige Absorption verantwortlich sind, werden im allgemeinen auf Kosten der hoch liegenden stärker ionisiert als dem Gleichgewicht entspricht. Das Gleichgewicht stellt sich langsam durch Wechselwirkung der Aktivatoren mit dem Valenzband ein. Seine Einstellungsgeschwindigkeit steht in Konkurrenz mit der Geschwindigkeit der Leuchtreaktion und ist stark temperaturabhängig. Die Reaktionsgleichungen werden für Phosphore mit zwei Aktivatoren aufgestellt und gelöst. Mit den Mehrbandenphosphoren hängen auch die Phosphore mit Killern zusammen. Durch die Wechselwirkung zwischen Aktivatoren und Valenzband wird auch die Phosphoreszenzfähigkeit beeinflusst, die verloren geht, wenn nur tief liegende Aktivatorterme vorhanden sind. Abschließend werden einige quantitative Angaben zum Termschema der Zinksulfidphosphore gemacht und die Reaktionskonstanten abgeschätzt.

Bei Kristallphosphoren, die mehrere Aktivatoren enthalten, sind im Emissionsspektrum die den einzelnen Aktivatoren entsprechenden Banden nicht den Aktivatorkonzentrationen proportional. Ihre Intensitäten hängen von der Temperatur, der anregenden Wellenlänge und von der Intensität der anregenden Strahlung ab und sind außerdem im Spontan- und im Phosphoreszenzleuchten verschieden. Besonders eindrucksvoll äußern sich diese Abhängigkeiten bei solchen Phosphoren, deren Aktivatorkonzentrationen so gewählt sind, daß Farbumschläge bei der Variation der genannten Größen beobachtet werden. So kann z. B. ein  $\text{ZnSCu}$ -Phosphor bei Anregung im Gebiet der Grundgitterabsorption blau — also in der Eigenabsorptionsbande —, bei Anregung im langwelligen Ausläufer der Absorption

<sup>1)</sup> Auszug aus der Heidelberger Habilitationsschrift 1946.

grün leuchten<sup>2)</sup>. ZnScu- und ZnAgCu-Phosphore können bei schwacher Anregung grün, bei starker dagegen blau leuchten<sup>3)</sup>. Häufig ist bei ZnScu-Phosphoren das Spontanleuchten blau und die Phosphoreszenz grün<sup>4)</sup>. Gisolf<sup>5)</sup> beobachtet, wenn er auf einen ZnScu-Phosphor ein Hg-Spektrum wirft, daß bei großer Intensität nur die von der Linie 4358 Å getroffene Stelle grüne, die von den kurzwelligeren Linien angeregten Stellen blaue Lumineszenzfarbe haben. Mit abnehmender Intensität schlagen nacheinander nach kürzeren Wellenlängen fortschreitend die Emissionen von blau nach grün um. Kamm<sup>6)</sup> und Rothschild<sup>7)</sup> beschreiben Phosphore, die bei Strahlungsanregung grün, bei Elektronenanregung blau leuchten. Schließlich ist bei tiefer Temperatur die kurzwellige, bei hoher Temperatur die langwellige Emission begünstigt. Erwähnt sei noch ein Befund von Rothschild<sup>7)</sup> an einem ZnCdScu (30% CdS)-Phosphor. Bei seinen Anregungsbedingungen erscheint bei einem Cu-Gehalt von  $2 \cdot 10^{-6}$  g/g dessen Bande noch nicht, bei  $5 \cdot 10^{-6}$  g/g ist sie angedeutet, bei  $10^{-5}$  g/g ist sie ebenso stark wie die Eigenaktivierungsbande, die bei  $2 \cdot 10^{-5}$  g/g fast und bei  $4 \cdot 10^{-5}$  g/g ganz unterdrückt ist<sup>8)</sup>.

Wenn wir versuchen, die Erscheinungen auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen, so finden wir, daß in allen Fällen, in denen die kurzwellige Emission begünstigt ist, die Erregungsdichte des Phosphors groß, und daß sie bei Emission der langwelligen Bande klein ist. Bei der Intensitätsabhängigkeit des Effekts ist das unmittelbar zu sehen, bei der Wellenlängenabhängigkeit ist zu beachten, daß bei gleicher Anregungsintensität die Erregungsdichte dem Absorptionskoeffizienten proportional ist, der allgemein mit abnehmender Wellenlänge zunimmt und außerdem noch beim Übergang vom langwelligen Ausläufer zur Grundgitterabsorption einen Sprung von etwa zwei Größenordnungen macht. Wegen des bimolekularen Charakters der eigentlichen Leuchtreaktion bedeutet aber große Erregungsdichte schnellen und kleine Erregungsdichte langsamen Verlauf des Leuchtens, so daß wir annehmen können, daß dieser das langwellige, jener das kurzwellige Leuchten begünstigt.

Beachten wir nun das Termschema der Sulfidphosphore, so müssen, da das Leuchten beim Übergang eines Elektrons aus dem Leitfähigkeitsband in die Terme der infolge der Anregung ionisierten Aktivatoren stattfindet<sup>9)</sup>, die für die langwellige Bande verantwortlichen Terme hoch, die für die kurzwellige maßgebenden Aktivatoren dagegen tief liegen, und da die Anregung der Aktivatoren in ihrer Ionisation besteht, ergibt sich, daß bei Begünstigung der kurzwelligen Emission, also bei großer Erregungsdichte, die tiefen Aktivatoren ihre Elektronen in größerem Ausmaß abgegeben haben als die hohen. Dieser Zustand entspricht aber nicht dem thermischen Gleichgewicht. Es liegt nun die Annahme nahe, die beobachteten Erscheinungen darauf zurückzuführen, daß bei der Anregung zunächst die tief liegenden Aktivatoren stärker angeregt werden, als dem thermischen Gleichgewicht entspricht, und

<sup>2)</sup> A. Schleede, Z. anorg. allg. Chem. **53**, 383 (1940).

<sup>3)</sup> J. A. Gisolf und F. A. Kroeger, Physica **6**, 1101 (1939).

<sup>4)</sup> N. Riehl, Ann. Physik (5) **20**, 638 (1937).

<sup>5)</sup> J. A. Gisolf, Unveröffentlicht (nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Dr. W. de Groot).

<sup>6)</sup> Karl Kamm, Ann. Physik (5) **30**, 333 (1937).

<sup>7)</sup> S. Rothschild, Z. Physik **108**, 24 (1937).

<sup>8)</sup> Ähnliches Erscheinungen beschreibt Peter Brauer [Ann. Physik (5) **36**, 97 (1939)], die an CaOPrSm-Phosphoren beobachtet wurden.

<sup>9)</sup> S. M. Schön, Physik. Z. **39**, 940 (1938); Z. techn. Physik **19**, 361 (1938); N. Riehl und M. Schön, Z. Physik **114**, 682 (1939).

daß sich durch einen relativ langsamen Einstellprozeß das diesem entsprechende Besetzungsverhältnis der Aktivatoren mit Elektronen ausbildet. Die Einstellgeschwindigkeit müßte, um die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Effekts deuten zu können, temperaturabhängig sein.

Die Frage nach der Natur des Einstellvorgangs ist die gleiche wie bei den Haftstellen, über deren reaktionskinetische Bedeutung für die Phosphoreszenz an anderer Stelle berichtet werden soll. Ein unmittelbarer Elektronenübergang zwischen den Aktivatoren ist nicht wahrscheinlich. Wir nehmen daher an, daß sich das Gleichgewicht ähnlich wie bei den Haftstellen über das Leitfähigkeitsband hier über das Valenzband eingestellt. Wir müssen uns also die Wechselwirkung zwischen den Aktivatoren und dem Valenzband näher ansehen. In den früheren reaktionskinetischen Betrachtungen konnten wir diese Wechselwirkung vernachlässigen, indem wir uns mit der Feststellung begnügten, daß bei der Anregung des Phosphors durch Einstrahlung im Bereich der Grundgitterabsorption, bei der ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitfähigkeitsband gehoben wird, die im Valenzband entstandene Lücke sofort aus den nicht angeregten Aktivatoren aufgefüllt wird (Autoionisation der Aktivatoren). Hat ein Phosphor verschiedene Aktivatorarten, so werden sich diese proportional ihrer Konzentration an der Autoionisation beteiligen. Infolgedessen werden zunächst die tiefen Aktivatorterme stärker angeregt sein, als es dem thermischen Gleichgewicht entspricht. In diesem Zustand ist also die kurzwellige Emission begünstigt. Den entscheidenden Vorgang sehen wir nun darin, daß umgekehrt auch Elektronen aus dem Valenzband in die Aktivatorterme übergehen, daß also der zur Autoionisation inverse Prozeß stattfindet<sup>10</sup>). Durch diesen Prozeß wird die Gleichgewichtsbesetzung eingestellt. Die Einstellungsgeschwindigkeit hängt von der Häufigkeit der inversen Übergänge ab, im wesentlichen also vom energetischen Abstand der Aktivatorterme vom Valenzband. Sie hat auch die erforderliche starke Temperaturabhängigkeit.

Reaktionskinetisch liegen also hier die gleichen Verhältnisse vor wie bei den Haftstellen<sup>11</sup>), die verschiedene energetische Abstände vom Leitfähigkeitsband haben, und in die zunächst die angeregten Elektronen ohne Berücksichtigung der energetischen Lage übergehen, so daß also bei einem kurzzeitig angeregten Phosphor die Haftstellenbesetzung ebenfalls nicht dem thermischen Gleichgewicht entspricht und infolge der Überbesetzung der hochliegenden Haftstellen die Phosphoreszenzabklingung zunächst rascher verläuft als bei einem durch langdauernde Anregung erregten. Aus dem gleichen Grund zeigen auch Eingriffe in den Abklingverlauf z. B. durch kurzzeitige Erwärmung oder durch kurzzeitige Ultraroteinstrahlung Nachwirkungen im Sinne eines nach dem Eingriff vorübergehend beschleunigten Abklingens<sup>12</sup>). Die thermische Gleichgewichtsbesetzung der Haftstellen stellt sich erst durch thermische Elektronenübergänge ins Leitfähigkeitsband ein.

Bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen dem Valenzband und den Aktivatortermen empfiehlt es sich, von der Tatsache Gebrauch zu machen, daß eine Lücke im Valenzband, von Schottky „Defektelektron“ genannt, sich physi-

<sup>10</sup>) M. Schön, Z. Physik 119, 463 (1942).

<sup>11</sup>) Gemeint sind hier die lokalisierten Volumenhaftstellen, die auf Gitterstörungen beruhen, und nicht die Oberflächenhaftstellen, die aus den Oberflächenbändern bestehen und deren Wirkung erst bei kleinen Korngrößen die der Volumenhaftstellen überwiegt.

<sup>12</sup>) S. z. B. W. L. Lewschin, W. W. Antonow-Romanowsky und L. A. Tumerman, Phys. Z. d. Sowjetunion 5, 811 (1934)



kalisch wie ein Positron verhält<sup>13)</sup>. Der thermische Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband läßt sich also als Übergang eines Positrons aus einem Aktivatorterm in ein leeres Band und die Autoionisation als Positronensprung aus dem Valenzband in einen neutralen Aktivator behandeln.

Wir beschränken uns auf den wichtigsten Fall eines Phosphors mit zwei Aktivatoren, bezeichnen die Konzentrationen der nicht angeregten Aktivatoren mit  $N_1$  und  $N_2$ , die der angeregten mit  $N_1^+$  und  $N_2^+$ , die Konzentration der Lücken im Valenzband mit  $n^+$  und mit  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  [ $\text{cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ ] die Rekombinationskoeffizienten. Dann gehen in der Zeiteinheit

$$\alpha_1 (N_1 - N_1^+) n^+; \text{ bzw. } \alpha_2 (N_2 - N_2^+) n^+$$

Elektronen aus den Aktivatoren ins Valenzband über. Der inverse Prozeß, aufgefaßt als Übergang eines Positrons in ein leeres Band, findet mit den Häufigkeiten:

$$\gamma_1 N_1^+ \text{ und } \gamma_2 N_2^+$$

statt.

Bei der Aufstellung der Bilanzgleichung müssen wir zwei Fälle unterscheiden, je nachdem ob die Anregung aus dem Valenzband heraus erfolgt, oder ob die Aktivatoren unmittelbar abgeregt werden. Bei der Grundgitteranregung lauten die Gleichungen:

$$\frac{dn^+}{dt} = Z - \alpha_1 (N_1 - N_1^+) n^+ - \alpha_2 (N_2 - N_2^+) n^+ + \gamma_1 N_1^+ + \gamma_2 N_2^+;$$

$$\frac{dN_1^+}{dt} = \alpha_1 (N_1 - N_1^+) n^+ - \gamma_1 N_1^+ - \beta N_1^+ n;$$

$$\frac{dN_2^+}{dt} = \alpha_2 (N_2 - N_2^+) n^+ - \gamma_2 N_2^+ - \beta N_2^+ n; \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = Z - \beta (N_1^+ + N_2^+) n;$$

$n$  ist die Konzentration der Elektronen im Leitfähigkeitsband und  $\beta$  der Rekombinationskoeffizient, der dem strahlenden Übergang in die angeregten Aktivatoren entspricht.  $Z$  ist die Anregung in absorbierten Quanten/ $\text{cm}^3 \text{ sec}$ .

Wir vereinfachen das Gleichungssystem dadurch, daß wir nur den stationären Zustand untersuchen und uns nur auf schwache und mittlere Anregungsdichten ( $Z < 10^{20}$  Quanten/ $\text{cm}^3 \text{ sec}$ , entsprechend einer auffallenden Intensität  $< 0,01$  Watt/ $\text{cm}^2$  bei Ausläufererregung und  $< 0,0001$  Watt/ $\text{cm}^2$  bei Grundgittererregung) beschränken. Dann ist  $N_1^+ \ll N_1$  und  $N_2^+ \ll N_2$ . Dagegen berücksichtigen wir die für die Kinetik des Spontanleuchtens wichtigen Haftstellen in erster Näherung durch die Annahme, daß von den insgesamt angeregten Elektronen  $n$  im Leitfähigkeitsband und die konstante Menge  $A$  in Haftstellen sind<sup>14)</sup>. Wir erhalten

<sup>13)</sup> W. Heisenberg, Z. Physik 100, 888 (1931).

<sup>14)</sup> Hiermit werden nur die in tiefliegenden Haftstellen sich befindenden Elektronen ( $\Delta E > kT$ ) erfaßt. Die hochliegenden Haftstellen ( $\Delta E \leq kT$ ) wirken sich reaktionskinetisch durch eine scheinbare Vergrößerung von  $\beta$  aus.



dann die Gleichungen:

$$\begin{aligned} Z - (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2) n^+ + \gamma_1 N_1^+ + \gamma_2 N_2^+ &= 0; \\ \alpha_1 N_1 n^+ - \gamma_1 N_1^+ - \beta N_1^+ n &= 0; \\ \alpha_2 N_2 n^+ - \gamma_2 N_2^+ - \beta N_2^+ n &= 0; \\ n^+ + N_1^+ + N_2^+ - n - A &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Wir interessieren uns nur für die in den beiden Banden ausgestrahlten Intensitäten:

$$J_1 = \beta n N_1^+ \quad \text{und} \quad J_2 = \beta n N_2^+.$$

Die strahlungslosen Übergänge, deren Häufigkeit der Konzentration der angeregten Elektronen proportional ist<sup>15)</sup>, sind hier nicht berücksichtigt. Sie können jedoch bei schwacher Anregung die Ergebnisse beeinflussen.

Im Rahmen unserer Näherung setzen wir:

$$\beta n (n + A) = Z. \quad (3)$$

Das bedeutet, daß wir  $n^+$  gegen  $N_1^+ + N_2^+$  vernachlässigen, was bei Sulfidphosphoren zulässig ist, solange  $N_1^+ < N_1$  und  $N_2^+ < N_2$  ist. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} J_1 &= Z \cdot \frac{\alpha_1 N_1}{a} \left( 1 - \frac{\alpha_2 N_2 (\gamma_1 - \gamma_2)}{b + \frac{\beta a A}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4Z}{\beta A^2}} - 1 \right)} \right); \\ J_2 &= Z \cdot \frac{\alpha_2 N_2}{a} \left( 1 + \frac{\alpha_1 N_1 (\gamma_1 - \gamma_2)}{b + \frac{\beta a A}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4Z}{\beta A^2}} - 1 \right)} \right); \end{aligned} \quad (4)$$

wobei

$$a = \alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2;$$

$$b = \gamma_1 \alpha_2 N_2 + \gamma_2 \alpha_1 N_1.$$

Bei Anregung aus dem Valenzband wird also die langwellige Bande bei schwacher Intensität auf Kosten der kurzwelligen Bande stärker erregt.

Die Anregungsintensität, bei der das Verhältnis  $J_1/J_2$  der beiden Banden den Wert  $C$  hat, ist:

$$Z_C = \left[ \frac{\gamma_1 C \alpha_2 N_2 - \gamma_2 \alpha_1 N_1}{\beta (\alpha_1 N_1 - C \alpha_2 N_2)} \right]^2 + A \cdot \frac{\gamma_1 C \alpha_2 N_2 - \gamma_2 \alpha_1 N_1}{\alpha_1 N_1 - C \alpha_2 N_2}. \quad (5)$$

Bei Anregung im langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption, und zwar bei der Absorption aus den Aktivatoren heraus, liegen die Verhältnisse anders. Wir nehmen an, daß der Bruchteil  $\mu$  der anregenden Strahlung die tiefen, und der

<sup>15)</sup> S. M. Schön, Naturwiss. 31, 169 und 203, insbesondere aber Ch. Peyrou, Thèse Paris 1948.

Bruchteil  $(1 - \mu)$  die hohen Aktivatoren anregt. Wir haben dann die Gleichungen:

$$-(\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2) n^+ + \gamma_1 N_1^+ + \gamma_2 N_2^+ = 0; \text{ (Bilanzgleichung der Defektelektronen)}$$

$$\mu Z + \alpha_1 N_1 n^+ - \gamma_1 N_1^+ - \beta n N_1^+ = 0; \text{ (Bilanzgleichung der tiefen Aktivatoren)}$$

$$(1 - \mu) Z + \alpha_2 N_2 n^+ - \gamma_2 N_2^+ - \beta n N_2^+ = 0; \text{ (Bilanzgleichung der hohen Aktivatoren)}$$

$$n^+ + N_1^+ + N_2^+ - n - A = 0; \text{ (Neutralitätsbedingung)} \quad (6)$$

mit den Lösungen:

$$J_1 = \mu Z \left( 1 - \frac{b - \frac{1}{\mu} \alpha_1 N_1 \gamma_2}{b + \frac{a\beta A}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4Z}{\beta A^2}} - 1 \right)} \right);$$

$$J_2 = (1 - \mu) Z \left( 1 + \frac{\mu}{1 - \mu} \cdot \frac{b - \frac{1}{\mu} \alpha_1 N_1 \gamma_2}{b + \frac{a\beta A}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4Z}{\beta A^2}} - 1 \right)} \right). \quad (7)$$

Das Verhältnis  $J_1/J_2 = C$  wird bei der Anregungsdichte:

$$Z_C = \left( \frac{C \gamma_1 \alpha_2 N_2 - \gamma_2 \alpha_1 N_1}{a \sqrt{\beta} [\mu - C(1 - \mu)]} \right)^2 + A \frac{C \gamma_1 \alpha_2 N_2 - \gamma_2 \alpha_1 N_1}{\alpha [\mu - C(1 - \mu)]} \quad (8)$$

erreicht.

Sowohl in (5) wie in (8) muß der Bruch positiv sein, da die der Erregungsdichte  $Z_C$  entsprechende Elektronendichte  $n$  im Leitfähigkeitsband positiv sein muß.  $n$  ist nämlich gegeben durch:

$$\beta n = \frac{C \gamma_1 \alpha_2 N_2 - \gamma_2 \alpha_1 N_1}{\alpha_1 N_1 - C \alpha_2 N_2}; \quad \text{bei Erregung aus dem Valenzband,}$$

$$\beta n = \frac{C \gamma_1 \alpha_2 N_2 - \gamma_2 \alpha_1 N_1}{a [\mu - C(1 - \mu)]}; \quad \text{bei Erregung aus den Aktivatoren.}$$

Wir sehen, daß bei Erregung aus dem Valenzband die kurzwellige, mit dem Index 1 bezeichnete Bande bei schwacher Anregung zugunsten der langwelligen Bande schwächer erregt wird als der Konzentration ihrer Aktivatoren entspricht. Erst bei starker Anregung oder wegen der starken Temperaturabhängigkeit der  $\gamma$  bei tiefen Temperaturen ist die Intensität der Banden der Konzentration der Aktivatoren multipliziert mit den entsprechenden Rekombinationskoeffizienten proportional. Auch bei der Anregung aus den Aktivatoren ist die kurzwellige Emission bei schwacher Anregung im allgemeinen benachteiligt. Hier hängt aber das Intensitätsverhältnis der beiden Banden von etwaigen selektiven Anregungsverhältnissen ab, die in den  $\mu$  zum Ausdruck kommen können. Aber bei kleinen Werten von  $\mu$  kann sie auch auf Kosten der langwelligen Emission verstärkt sein.

Selbst bei  $\mu = 0$ , wenn also selektiv nur die hochliegenden Aktivatoren angeregt sind, tritt die kurzwellige Bande auf, allerdings nur in einer  $\gamma_2$  proportionalen Intensität.

Unsere Koeffizienten  $\alpha$  und  $\gamma$  sind voneinander nicht unabhängig, da sie gemeinsam die Gleichgewichtsbesetzung bestimmen, deren Wert bei gegebener Aktivatorenkonzentration nur von der Energie und der Temperatur abhängen kann. Das thermische Gleichgewicht liegt dann vor, wenn ebenso viele Elektronen aus den Aktivatoren ins Valenzband übergehen, wie aus dem Valenzband in die Aktivatoren, also wenn:

$$\alpha_1 (N_1 - N_1^+) n^+ = \gamma_1 N_1^+ \quad \text{und} \quad \alpha_2 (N_2 - N_2^+) n^+ = \gamma_2 N_2^+ \quad (9)$$

$$\frac{n^+ (N_1 - N_1^+)}{N_1^+} = \frac{\gamma_1}{\alpha_1}; \quad \frac{n^+ (N_2 - N_2^+)}{N_2^+} = \frac{\gamma_2}{\alpha_2}.$$

Andererseits führen thermodynamische Betrachtungen mit Hilfe des chemischen Potentials<sup>10)</sup> zu den Beziehungen:

$$\frac{n^+ (N_1 - N_1^+)}{N_1^+} = \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{h^3} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_1}{kT}} = K_1; \quad (10)$$

$$\frac{n^+ (N_2 - N_2^+)}{N_2^+} = \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{h^3} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}} = K_2.$$

Hier bedeuten  $m$  die scheinbare Masse der Defektelektronen, die wir gleich der der Elektronen setzen,  $k$  die Boltzmannsche Konstante,  $h$  das Wirkungsquantum,  $T$  die absolute Temperatur und  $E_1$  bzw.  $E_2$  den energetischen Abstand der Aktivatorterme vom Valenzband.

Die  $K$ -Werte sind aus der Abbildung 1 zu entnehmen. Zwischen den  $\alpha$  und  $\gamma$  bestehen nach (9) und (10) die Beziehungen:

$$\gamma_1 = \alpha_1 K_1; \quad \gamma_2 = \alpha_2 K_2. \quad (11)$$

Durch die Gleichungen (4) und (7) werden die eingangs beschriebenen Erscheinungen qualitativ richtig wiedergegeben. Zu einem quantitativen Vergleich reichen die in der Literatur veröffentlichten Angaben nicht aus.

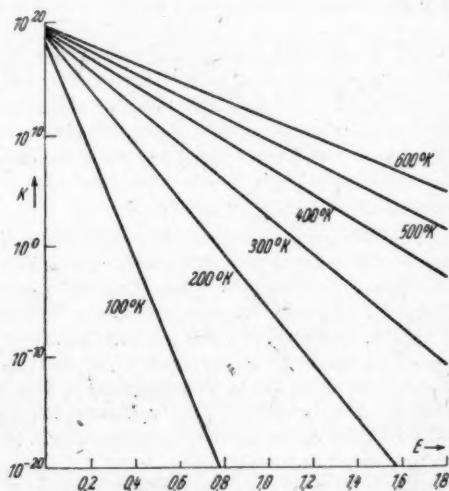


Abb. 1. Abhängigkeit von  $K$  von dem energetischen Abstand  $E$  der Aktivatorterme vom Valenzband

<sup>10)</sup> W. Schottky, Z. Elektrochem. 45, 53 (1939).

Von den von Klasens<sup>17)</sup> angegebenen einfacheren Ausdrücken unterscheiden sich unsere besonders dadurch, daß unsere — in dem  $\gamma_1 = \alpha_1 K_1$  — den energetischen Abstand des tieferen Aktivatorterms vom Valenzband enthalten, der bei Klasens nicht erscheint, während bei uns die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Aktivatoren gegenüber Klasens zurücktritt. In vielen Fällen wird man die Glieder mit  $\gamma_2$  sogar vernachlässigen können. Der Abstand der Aktivatorterme vom Valenzband spielt auch bei der reaktionskinetischen Diskussion anderer Erscheinungen eine wesentliche Rolle (z. B. in der Frage der Phosphoreszenzfähigkeit der Phosphore). Bei den Mehrbandphosphoren hängt von ihm die Ausgleichsgeschwindigkeit in der Besetzung der verschiedenen Aktivatorterme ab, die für die betrachteten Vorgänge wesentlich ist.

Die Phosphoreszenzfähigkeit wird insofern durch die Wechselwirkung zwischen Aktivatoren und Valenzband bestimmt, als durch sie auch nach dem Abschalten der erregenden Absorption im Valenzband eine Konzentration von Defektelektronen  $n^+$  erhalten bleibt, deren Größe vom Abstand der am höchsten liegenden Aktivatoren, ihrer Konzentration und der Temperatur gegeben ist. Da die Haftstellen nur dann metastabilen Charakter haben, wenn das Valenzband keine Defektelektronen enthält<sup>18)</sup>, gehen entsprechend einer Defektelektronen-Konzentration  $n^+$  Elektronen aus Haftstellen ins Valenzband über. Bei tief liegenden Aktivatoren wird  $n^+$  so große Werte haben — wie man abschätzen kann —, daß die Haftstellen z. B. des ZnSZn oder ZnSag in kurzer Zeit entleert werden, während bei ZnSCu — der Cu-Aktivator liegt etwa 0,28 eVolt über dem Zn-Aktivator — bei gleicher Aktivatorkonzentration und bei Zimmertemperatur diese Zeit um über vier Größenordnungen größer ist (S. Abb. 1). Da ZnSZn eine Nachleuchtdauer von einigen Sekunden hat, ist bei ZnSCu bei Zimmertemperatur eine Nachleuchtdauer von etwa  $10^6$  sec möglich. Man muß also bei den ZnSCu-Phosphoren damit rechnen, daß die Phosphoreszenzdauer nicht durch die energetische Lage der Haftstellen, sondern durch die Defektelektronenkonzentration im Valenzband bestimmt wird. Damit würde übereinstimmen, daß in der Reihe der ZnCdSCu-Phosphore die Phosphoreszenzdauer mit wachsendem Cd-Gehalt abnimmt, entsprechend dem ebenfalls mit dem Cd-Gehalt abnehmenden Abstand der Cu-Aktivatoren vom Valenzband. Deutlich ist das an den selbstaktivierten ZnCdS-Phosphoren zu sehen, bei denen gleichzeitig mit dem mit dem Cd-Gehalt abnehmenden Abstand des Aktivatorterms vom Valenzband das beim ZnS noch merkbliche Nachleuchten schließlich ganz verschwindet.

Die Übergänge aus den Haftstellen in das Valenzband sind — offenbar wegen der mit den Haftstellen verbundenen Gitterstörungen — im allgemeinen strahlungslos. Es ist verlockend, die von Kröger<sup>19)</sup> zuerst beobachtete „Kantenemission“ diesen Übergängen zuzuschreiben, und es lassen sich dafür auch gewichtige Gründe anführen. Doch haben gemeinsam mit Ch. Peyrou und H. Piatier durchgeführte (unveröffentlichte) Versuche über die Bedingungen ihres Auftretens sowohl als Spontanleuchten wie in Phosphoreszenz, über ihre Temperaturabhängigkeit und über die Abhängigkeiten ihrer spektralen Emissionsverteilung zu Ergebnissen geführt, die nur durch zusätzliche Annahmen z. B. über die Temperaturabhängigkeit

<sup>17)</sup> H. A. Klasens, *Nature* 158, 306 (1946); s. auch F. A. Kröger, *Some Aspects of the Luminescence of Solids*, Amsterdam 1948, S. 223 ff.

<sup>18)</sup> M. Schön, *Naturwiss.* 27, 432 (1939).

<sup>19)</sup> F. A. Kröger, *Physica* 7, 1 (1939).

der Koeffizienten  $\alpha$  in den Gleichungen (1) gedeutet werden können. Vor der endgültigen Zuordnung zu dem Übergang: Haftstellen—Valenzband muß zunächst noch der zeitliche Verlauf der „Kantenemission“ gemessen werden.

Schon früher<sup>20)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß Phosphore mit „Killern“ (etwa  $\text{ZnSCu}$  mit Zusatz von Ni, Co oder Fe) als Mehrbandenphosphore mit ultraroter langwelliger Bande aufgefaßt und in ihrem Verhalten gedeutet werden können. Dies wurde noch dadurch gestützt, daß daraufhin Riehl (1945, unveröffentlicht) die bis dahin noch nicht bekannte Ultrarotemission des Fe gefunden hat. Im einzelnen soll hier auf das „Killer“-problem nicht eingegangen werden, zumal es von Klasens<sup>21)</sup> und Kröger<sup>22)</sup> im gleichen Sinn diskutiert wird. Es muß hier lediglich darauf hingewiesen werden, daß unsere Gleichungen (4) und (7) nicht ohne weiteres auf dieses Problem übertragen werden können, wenn auch qualitativ keine Änderungen zu erwarten sind. Die Terme liegen nämlich bei Killerphosphoren im allgemeinen so hoch, daß die Wechselwirkung der Defektelektronen mit dem Valenzband hinter die der Elektronen mit dem Leitfähigkeitsband zurücktritt, die im Zusammenhang mit der Analyse der Phosphoreszenz zu diskutieren ist. Denn die Gleichgewichtsbesetzung der Haftstellen mit Elektronen erfolgt über das Leitfähigkeitsband in ähnlicher Weise wie die hier besprochene der Defektelektronen über das Valenzband.

Daß sich aus den angegebenen Gleichungen ziemlich einfache experimentelle Fragestellungen zur Prüfung der Theorie und bei ihrer Gültigkeit Methoden zur Bestimmung von Reaktionskonstanten in den Kristallgittern ergeben, liegt auf der Hand. Die Phosphore mit mehreren Aktivatoren würden damit allgemein für die Kristallphysik von Bedeutung werden.

Zum Abschluß seien noch einige Bemerkungen über die quantitativen Zusammenhänge gebracht. Als Beispiel bringen wir das Termschema des  $\text{ZnSZnCu}$ . Die verbotene Zone — Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband — hat eine Breite von 3,7 eVolt. Die Bande des Zn hat ihr Maximum bei 4660 Å. Der angeregte Zn-Term liegt also 2,64 eVolt unterhalb des Leitfähigkeits- und 1,06 eVolt über dem Valenzband. Der angeregte Cu-Aktivator (Maximum der Bande bei 5230 Å) liegt 2,35 eVolt unter dem Leitfähigkeits- und 1,34 eVolt über dem Valenzband. Diese Terme haben auch bei tiefer Temperatur noch eine Breite von 0,2 eVolt, die wir auf Nullpunktschwingungen des Grundgitters zurückführen. (Wenn wir mit Schottky (nach freundlicher mündlicher Mitteilung) die Tilgung wenigstens teilweise darauf zurückführen, daß durch Ultrarot Defektelektronen aus den angeregten Aktivatoren ins Valenzband befördert werden, wodurch  $n^+$  und damit auch die strahlungslosen Übergänge in der oben besprochenen Weise aus den Haftstellen vergrößert werden, dann müssen die beim  $\text{ZnSCu}$  bei 9300 Å (1,32 eVolt) und 12900 Å (0,96 eVolt) beobachteten Tilgungsmaxima den Übergängen aus dem Valenzband in die beiden Aktivatoren entsprechen, was offenbar der Fall ist.) Über die Lage der nicht angeregten Aktivatorterme läßt sich noch nichts Sicheres sagen. Es ist nicht zu erwarten, daß sie genau mit den angeregten zusammenfallen. Sehr viel tiefer als diese können sie aber auch nicht liegen, da die

<sup>20)</sup> M. Schön, Chem. Ber. 1942, 544.

<sup>21)</sup> H. A. Klasens, Nature 158, 483 (1946)

<sup>22)</sup> F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids, Amsterdam 1948, S. 229ff.

langwellige Grenze der Erregung ziemlich weit reicht. (Allerdings ist es auch hier nicht ohne weiteres möglich, aus der langwelligen Grenze Schlüsse zu ziehen, da wir im langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption außer der direkten Anregung der Aktivatoren, d. h. dem Übergang Aktivator-Leitfähigkeitsband, noch mit der indirekten Anregung Valenzband-Haftstellen zu rechnen haben. Experimentell sollte sich mittels der Zweibandphosphore der Anteil der beiden Erregungsarten ermitteln lassen, da für die erste der Gleichungen (4), für die zweite (7) gelten.) Über die Werte der  $\alpha$  und  $\gamma$  können wir zunächst nur grobe Abschätzungen machen. Für die  $\alpha$  wissen wir aus dem Mechanismus der Sulfidphosphore, daß sie größer als  $\beta$  sein müssen, dessen zuerst von de Groot<sup>23)</sup> bestimmter Wert von  $\sim 10^{-13}$  sich auch aus anderen Zusammenhängen hat bestätigen lassen. Andererseits dürften die  $\alpha$  kaum größer sein als  $10^{-7}$ , wenn wir die  $\alpha$  nämlich gleichsetzen den Koeffizienten, die für die Übergänge von Elektronen in Haftstellen maßgebend sind. Der Vergleich scheint deshalb berechtigt, weil wir die durch die  $\alpha$  geregelten Prozesse als Übergänge von Defektelektronen aus dem Valenzband in die Aktivatorterme bezeichnen können. Für jene Koeffizienten hat Schottky (unveröffentlicht) gaskinetisch den Wert  $10^{-7}$  abgeschätzt, der durch Messungen von Glaser<sup>24)</sup> über den Schubweg lichtelektrisch von Farbzentren in KCl-Kristallen ausgelöster Elektronen in Abhängigkeit von der Farbzentrenkonzentration bei tiefer Temperatur gestützt wird. Andererseits muß  $\gamma_1$  (für den tief liegenden Aktivator im ZnSZn mindestens einen Wert  $\sim 1$  haben. Wahrscheinlich ist er aber noch einige Größenordnungen größer. Damit entstehen aber große Schwierigkeiten. Denn nach Abbildung 1 ist bei Zimmertemperatur für den tiefen Aktivator bei einem Abstand vom Valenzband von  $\sim 1$  eVolt  $K_1 \sim 10^3$ , so daß mit dem günstigsten noch zulässigen  $\gamma_1$ -Wert sich für  $\alpha_1$  der unzulässig große Wert  $\alpha_1 \sim 10^{-3}$  ergeben würde. Verträgliche Werte würden wir erst von Abständen unterhalb 0,75 eVolt erhalten ( $K_1 \sim 10^7$ ). Zwanglos würden sich die Werte bei  $K_1 \sim 10^9$  entsprechend einem Aktivatorabstand von 0,6 eVolt vom Valenzband einander zuordnen. Nun begegnen wir genau den gleichen Schwierigkeiten, wenn wir versuchen, das thermische Ausleuchten und das Ausleuchten durch Ultrarot zu analysieren. Auch hier sind die Abstände der Haftstellen vom Leitfähigkeitsband um einige Zehntel Volt zu groß. Eine mögliche Lösung dieser Schwierigkeiten sehen wir in der Annahme von den Bändern vorgelagerter Bändern von etwa 0,3 bis 0,4 eVolt Breite mit kleiner Termdichte, die durch Ineinanderfließen von Haftstellen entstehen [Tunnelhaftleitung<sup>25)</sup>]. Mit dem Kristallabsorptionsspektrum sind diese vorgelagerten Bänder verträglich. Wir müssen allerdings zusätzlich annehmen, daß leuchtende Übergänge von diesen Vorbändern in die Aktivatoren nicht stattfinden. Über diese Fragen hoffe ich demnächst an anderer Stelle zu berichten.

<sup>23)</sup> W. de Groot, *Physica* 6, 283 (1939).

<sup>24)</sup> G. Glaser, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 3, 31 (1937).

<sup>25)</sup> W. Schottky und C. Wagner, *Physik Z.* 36, 721 (1937).

Mosbach (Baden), Forschungsstelle der Osram G.m.b.H.-K.G.

(Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1948.)



## Bemerkung zur Breite der Emissionsbanden von Sulfidphosphoren

Von Michael Schön

### Inhaltsübersicht

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, für die Restbreite der Emissionsbanden von Sulfidphosphoren bei tiefer Temperatur die auf den Nullpunktsschwingungen beruhenden Dichteschwankungen des Gitters in der Umgebung des Aktivators verantwortlich zu machen.

Die Sulfidphosphore — mit Ausnahme der mit Mangan und Seltenen Erden aktivierten — sind durch eine besonders übersichtliche Leuchtreaktion ausgezeichnet, die sich gleichzeitig stark von der in den Atomen allgemein üblichen unterscheidet. Der Aktivator — wieder mit Ausnahme des Mangan — ist ins Zwischengitter eingelagert, und zwar sitzt er im Oktaedermittelpunkt der Schwefel- bzw. Selen- oder Tellurionen, der gleichzeitig Mittelpunkt von Zink- bzw. Kadmiumtetraedern ist. Die Anregung besteht darin, daß der Aktivator ein Elektron abgibt, bei direkter Anregung unmittelbar in das Leitfähigkeitsband, bei Grundgitterabsorption, bei der ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband gehoben wird, durch Abgabe in die im Valenzband entstandene Lücke. Der leuchtende Übergang besteht in der Rekombination des Elektrons im Leitfähigkeitsband mit dem angeregten Aktivator. Es ist also reines Rekombinationsleuchten<sup>1)</sup>.

Die Emissionsbande hat — was ja fast allgemein bei den Emissions- und Absorptionsbanden in kondensierten Phasen der Fall ist — eine beträchtliche spektrale Breite, die stark temperaturabhängig ist. Bei tiefen Temperaturen wird die Bande zwar schmaler, die Breite geht jedoch nur auf etwa die Hälfte der Breite bei Zimmertemperatur zurück. Bei unseren Sulfidphosphoren ist diese Restbreite vollkommen strukturlos (gemessen bis 12,5° K<sup>2)</sup>). Für diese Restbreite kann nur der untere Term des Aktivators verantwortlich sein. Denn die thermische Verteilung der Elektronen im Leitfähigkeitsband, die wir der eines dreidimensionalen Gases gleichsetzen können<sup>3)</sup>, geht mit  $\frac{3}{2} kT$ . Bei tiefer Temperatur sitzen die Elektronen am unteren Rand des Bands, können also zu der Restbreite nicht beitragen.

Es stellt sich nun die Frage, weshalb der Zustand des angeregten (= ionisierten) Aktivators eine Breite von einigen Zehntel eVolt hat. Früher<sup>1)</sup> wurden hierfür als mögliche Ursache Verbreiterungen durch die Kristallfelder oder ungleichmäßiger Einbau in das Zwischengitter angesehen. Es sei hier eine weitere Mög-

<sup>1)</sup> S. M. Schön, Z. techn. Physik 19, 361 (1938); Physik. Z. 39, 940 (1938); Z. Physik 119, 463 (1942); N. Riehl u. M. Schön, Z. Physik 114, 682 (1939).

<sup>2)</sup> M. Schön, Verh. dtsh. physik. Ges. (3) 23, 76 (1942).

<sup>3)</sup> K. Birus u. M. Schön, Verh. dtsh. physik. Ges. (3) 19, 83 (1938).

lichkeit zur Diskussion gestellt und Gründe angeführt, die für diese sprechen, nämlich, daß die Nullpunktschwingungen die Ursache der Breite des Zustands der angeregten Aktivatoren sind.

Die Nullpunktenergie des Aktivators im Zwischengitter kann selbstverständlich nicht für die Termverbreiterung maßgebend sein. Aber die Nullpunktschwingungen des Gitters bewirken Dichteschwankungen in der Umgebung des Aktivators. Wenn, was sehr wahrscheinlich ist, die Energie des angeregten Aktivators sehr stark von seiner Umgebung abhängt, können die Nullpunktschwingungen des Gitters eine starke Verbreiterung des Terms hervorrufen. Maßgebend hierfür werden dann insbesondere Schwingungen in der Nähe der Grenzfrequenzen sein. Wesentlich geringere Wirkungen sind von den kleineren Frequenzen zu erwarten.

Die Grenzfrequenz des Gitters ist bei Zimmertemperatur noch nicht angeregt. Merklich angeregt werden dort erst die Frequenzen unterhalb  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ . Es ist daher auch keine Temperaturabhängigkeit zu erwarten, die so groß ist, daß sie bei Zimmertemperatur die Wirkung der Nullpunktschwingungen wesentlich übertrifft. Die sicher vorhandene Temperaturabhängigkeit der Breite des Aktivatorterms — die Breite der Bande bei Zimmertemperatur kann nur zum Teil, nämlich in der Größe von etwa  $1,8 kT^2$ ), auf die thermische Verteilung der Elektronen im Leitfähigkeitsband zurückgeführt werden — kann nur mit Gitterschwingungen in Beziehung gebracht werden, wofür nur die thermisch angeregten in Frage kommen. Da die langwelligen die Umgebung des Aktivators nur geringfügig beeinflussen, darf man von den kurzwelligen, die nur in der Form der Nullpunktschwingungen vorkommen, erst recht einen Einfluß erwarten.

Wenn diese Deutung zutrifft, sollte in sehr allgemeiner Weise bei den Absorptions- und Emissionsspektren in kondensierten Phasen eine Beeinflussung durch die Nullpunktschwingungen möglich. Sie sollte dann in strukturlosen Banden oder Teilbanden zum Ausdruck kommen, deren Breite mehr oder weniger von der Temperatur abhängt und bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt noch endliche Größe hat. Wir hätten dann eine wesentlich größere direkte Manifestierung der Nullpunktschwingungen als bei den Röntgeninterferenzen, bei denen sie sich im Zusammenhang mit den Temperatureffekten ebenfalls unmittelbar äußern<sup>4)</sup>.

<sup>4)</sup> S. R. W. James u. G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 155 (1928); R. W. James, G. W. Brindley u. R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 401 (1929).

Mosbach (Baden), Forschungsstelle der Osram G.m.b.H.-K.G.

(Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1948.)

#### Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Möglich, Berlin-Buch, Lindberger Weg 74  
für den Verlag: Hofrat Dr. Arthur Meiner, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B  
für den Anzeigenteil: Kurt Klimmer (Arbeitsgemeinschaft medizinischer  
Verlage G. m. b. H.), Berlin SW 68, Neue Grünstraße 18, Fernruf: 42 30 97

(1) Paul Dünnhaupt, Köthen L 177

Lizenz-Nr. 410 / G. N. 446

MAX PLANCK  
GEDÄCHTNISHEFT  
DER  
PHYSIKALISCHEN BLÄTTER  
1948 · HEFT 4

Mit Beiträgen von

A. Bertholet (Basel), L. de Broglie (Paris), E. Brüche (Mosbach),  
F. Ehrenhaft (Wien), H. Ficker (Wien), A. v. Harnack (Tübingen),  
F. Hoffmann (Weida), P. Jordan (Hamburg), E. Lamla (Göttingen),  
M. v. Laue (Göttingen), J. R. Partington (London), W. Westphal  
(Berlin), A. v. Zahn-Harnack (Berlin)

Das Heft enthält ferner

Faksimile der Arbeit von M. Planck:

Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum  
Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 2, S. 237-245 (1900)

Faksimile des Sitzungsprotokolls vom 14. 12. 1900 aus dem Protokoll-  
buch der Physikalischen Gesellschaft

Auszug aus dem Vortrag von M. Planck: Religion u. Naturwissenschaft

4 Aufnahmen von M. Planck und Zeichnung des Hauses Planck  
in Berlin-Grunewald

48 Seiten mit 4 Porträts. 1948 DM. 1.80

---

VERLAG VOLK UND ZEIT · KARLSRUHE

## MAX PLANCK

### *Wissenschaftliche Selbstbiographie*

Mit einem Bildnis und der von Max von Laue gehaltenen Traueransprache. 2. Auflage. 34 Seiten. 1948. DM 2,40

### *Das Weltbild der neuen Physik*

Vortrag, gehalten am 18. Februar 1929 im Physikalischen Institut der Universität Leiden. 10. Auflage. 47 Seiten. 1947. DM 2,40

### *Der Kausalbegriff in der Physik*

4. Auflage. 26 Seiten. 1948. DM 1,50

### *Die Physik im Kampf um die Weltanschauung*

Vortrag, gehalten am 6. März 1935 im Harnack-Haus Berlin-Dahlem. 5. Auflage. 32 Seiten. 1948. DM 1,50

### *Vom Wesen der Willensfreiheit*

Vortrag, gehalten in der Ortsgruppe Leipzig der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 27. November 1936. 5. Auflage. 34 Seiten. 1948. DM 1,50

### *Religion und Naturwissenschaft*

Vortrag, gehalten im Baltikum im Mai 1937. 10. Auflage. 30 Seiten. 1947. DM 1,50

### *Determinismus oder Indeterminismus?*

2. Auflage. 32 Seiten. 1948. DM 1,50

### *Sinn und Grenzen der exakten Wissenschaft*

Vortrag, gehalten im November 1941 im Harnack-Haus Berlin-Dahlem. 2. Auflage. 32 Seiten. 1947. DM 1,50

### *Scheinprobleme der Wissenschaft*

Vortrag, gehalten in Göttingen am 17. Juni 1946. 31 Seiten. 1947. DM 1,50

---

JOHANN AMBROSIOUS BARTH · VERLAG · LEIPZIG

er-

ut

n.

i-

l.

.